
DIPLOMARBEIT

Herr

Benjamin Gottschlich

**Herstellung eines förderfähigen
Granulates und Erzeugung einer
Funktionsschicht aus Nitriden
durch thermisches Plasmaspritzen**

Mittweida, 2014

DIPLOMARBEIT

Herstellung eines förderfähigen Granulates und Erzeugung einer Funktionsschicht aus Nitriden durch thermisches Plasmaspritzen

Autor:

Herr Benjamin Gottschlich

Studiengang:

Maschinenbau

Seminargruppe:

MB12w1-A

Erstprüfer:

Prof. Dr.-Ing. Frank Hahn

Zweitprüfer:

Dipl.-Ing. (FH) Bernd Gonde

Einreichung:

Mittweida, 30.07.2014

Bibliografische Beschreibung:

Gottschlich, Benjamin:

Herstellung eines förderfähigen Granulates und Erzeugung einer Funktionsschicht aus Nitriden durch thermisches Plasmaspritzen. –2014. –S. 77

Mittweida, Hochschule Mittweida, Fakultät Maschinenbau, Diplomarbeit, 2014

Referat:

Die vorliegende Diplomarbeit befasst sich mit der Herstellung verschiedener Nitridgranulate zur Erzeugung einer haftenden Funktionsschicht auf Substratoberflächen durch das atmosphärische Plasmastrahlspritzen. Das Hauptziel war es, die Funktionalität der erzeugten Granulate firmeninterner Granulierungsversuche mithilfe dokumentierter Spritzversuche zu analysieren, deren Ergebnisse qualitativ zu bewerten und daraus Verbesserungsvorschläge für eine Prozessoptimierung abzuleiten.

Inhaltsverzeichnis

BIBLIOGRAFISCHE BESCHREIBUNG:	I
REFERAT:	I
INHALTSVERZEICHNIS	I
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	III
TABELLENVERZEICHNIS	VI
FORMELVERZEICHNIS	VII
SYMBOLVERZEICHNIS / ABKÜRZUNGEN	VIII
1 EINLEITUNG	- 1 -
2 AUFGABENSTELLUNG	- 3 -
3 VORGEHENSWEISE	- 5 -
4 GRUNDLAGEN	- 7 -
4.1 PLASMA UND DESSEN ERZEUGUNG	- 7 -
4.2 STAND DER TECHNIK - THERMISCHES SPRITZEN	- 8 -
4.2.1 Einteilung der Verfahren	- 8 -
4.2.2 Verfahrensprinzip	- 13 -
4.2.3 Schichtentstehung und Haftmechanismen	- 17 -
4.3 GRUNDLAGEN NITRIDE	- 21 -
5 EXPERIMENTELLER TEIL	- 25 -
5.1 VORUNTERSUCHUNGEN	- 25 -
5.2 VERWENDETE PULVER UND RIESELFÄHIGKEITSVERSUCH	- 27 -
5.3 ANGEWENDETE GRANULIERVERFAHREN	- 32 -
5.3.1 MTI - Mischen mit anschließendem Rieselfähigkeitsversuch	- 32 -
5.3.2 Sprühgranulieren mit anschließendem Rieselfähigkeitsversuch	- 39 -

5.4	THERMISCHE SPRITZVERSUCHE	- 47 -
5.4.1	<i>Versuchsaufbau und Anlagentechnik</i>	- 47 -
5.4.2	<i>Versuchsparameter</i>	- 51 -
5.4.3	<i>Versuchsdurchführung und Beobachtungen</i>	- 53 -
5.5	ANALYSEVERFAHREN UND VERWENDETE ANLAGENTECHNIK.....	- 54 -
6	AUSWERTUNG DER EXPERIMENTELLEN UNTERSUCHUNGEN UND FAZIT	- 58 -
7	ZUSAMMENFASSUNG, AUSBLICK AUF WEITERE FORSCHUNGEN	- 72 -
	ANHANG	- 74 -
	LITERATURVERZEICHNIS	- 78 -
	SELBSTSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG	- 80 -

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Einteilung der Spritzverfahren laut DIN EN 657[5]	- 9 -
Abbildung 2 Drahtflammspritzpistole [7]	- 10 -
Abbildung 3 Pistole für Hochgeschwindigkeitsflammspritzen [7]	- 10 -
Abbildung 4 Lichtbogenspritzpistole [7]	- 11 -
Abbildung 5 Plasmaspritzpistole [7]	- 11 -
Abbildung 6 Aufbau eines Plasmatrons ; (1) Stromwasserkabel, (2) Kathode, (3) Pulverförderschlauch, (4) Anode, (5) Einspritzpunkt des Zusatzpulvers, (6) Luftaustrittsdüsen zur Kühlung des Strahles, (7) Antriebsachse des Plasmatron	- 12 -
Abbildung 7 Schichtbildung beim thermischen Spritzen [3]	- 17 -
Abbildung 8 Morphologie der Spritzpulver	- 26 -
Abbildung 9 Elektromikroskopische Aufnahmen des Siliziumnitridpulvers im Lieferzustand [Maßstab: linke Grafik 3µm, rechte Grafik 10µm)	- 28 -
Abbildung 10 Elektronenmikroskopische Aufnahmen des Aluminiumnitridpulvers im Lieferzustand [Maßstab: linke Grafik 60µm, rechte Grafik 10µm)	- 29 -
Abbildung 11 Elektronenmikroskopische Aufnahmen des Titannitridpulvers im Lieferzustand [Maßstab: linke Grafik 60µm, rechte Grafik 10µm)	- 30 -
Abbildung 12 MTI Mischeinheit	- 33 -
Abbildung 13 Elektronenmikroskopische Aufnahmen des Titannitrid MTI-Granulats [Maßstab: linke Grafik 600µm, rechte Grafik 30µm)	- 34 -
Abbildung 14 Elektronenmikroskopische Aufnahmen des Siliziumnitrid MTI-Granulats [Maßstab: linke Grafik 600µm, rechte Grafik 30µm)	- 35 -
Abbildung 15 Elektronenmikroskopische Aufnahmen des Aluminiumnitrid MTI-Granulats [Maßstab: linke Grafik 600µm, rechte Grafik 30µm)	- 35 -

Abbildung 16 Pulverfödereinheit Sulzer Metco [16].....	- 37 -
Abbildung 17 Sprühturm Fraunhofer IKTS ; (1) Schlauchsystem, (2) Sprühturm. (3) Auslauf für Granulat, (4) Auslauf Feinstaubanteil.....	- 41 -
Abbildung 18 Elektronenmikroskopische Aufnahme des Sprühgranulats 1 - ohne Binder (Maßstab: 30µm)	- 44 -
Abbildung 19 Elektronenmikroskopische Aufnahme des Sprühgranulats 2 – mit Binder (Maßstab: 30µm)	- 45 -
Abbildung 20 Versuchsaufbau Versuch 1; (1) Substrathalterung, (2) Plasmatron	- 48 -
Abbildung 21 Versuchsaufbau Versuch 3.....	- 49 -
Abbildung 22 Bedienerpult – MEDICOAT	- 50 -
Abbildung 23 HELOS BR System	- 55 -
Abbildung 24 REM Untersuchung Schichtbildung Aluminiumnitrid MTI (Maßstab: linke Grafik 30 µm, rechte Grafik 3 µm)	- 59 -
Abbildung 25 REM Untersuchung Schichtbildung Aluminiumnitrid MTI (Maßstab: 30 µm) -	59 -
Abbildung 26 REM Untersuchung Schichtbildung Siliziumnitrid MTI (Maßstab: beide Grafiken 30 µm)	- 60 -
Abbildung 27 REM Untersuchung Schichtbildung Titannitrid MTI (Maßstab: linke Grafik 30 µm, rechte Grafik 3 µm)	- 61 -
Abbildung 28 REM-Aufnahmen Probe 1 (links) und Probe 28 (rechts); (Maßstab: beide 10 µm)-	65 -
Abbildung 29 REM-Aufnahmen Probe 15 (links oben und unten); Probe 42 (rechts oben und unten); (Maßstab: alle Abbildungen 10 µm).....	- 66 -
Abbildung 30 REM-Aufnahme Probe 31 und 53; (Maßstab: beide Abbildungen 10 µm)	- 67 -
Abbildung 31 EDX-Diagramm Probe 1 Funktionsschicht auf Substrat	- 68 -
Abbildung 32 EDX-Diagramm Integrale Analyse der Proben 21, 25 und 51, 53 Funktionsschicht auf Substrat	- 69 -
Abbildung 33 XRD-Diagramm Probe 10	- 70 -

Abbildung 34 XRD-Diagramm Probe 47	- 70 -
------------------------------------------	--------

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Eigenschaften Siliziumnitrid [10] [11]	- 22 -
Tabelle 2 Eigenschaften Aluminiumnitrid [10] [11]	- 23 -
Tabelle 3 Eigenschaften Titannitrid [11] [10] [12].....	- 24 -
Tabelle 4 Überblick über die Sprühgranulierungsversuche	- 46 -
Tabelle 5 Versuchsparameter Versuch 1 Siliziumnitrid-, Aluminiumnitrid- und Titannitridgranulat – MIT-Mischeinheit	- 51 -
Tabelle 6 Versuchsparameter Versuch 2+3 Titannitridsprühgranulat	- 52 -
Tabelle 7 Schichtdicken Versuch 2 - Parameter 1-3.....	- 63 -
Tabelle 8 Schichtdicken Versuch 2 - Parameter 4-6.....	- 63 -
Tabelle 9 Schichtdicken Versuch 2 - Parameter 7-9.....	- 63 -
Tabelle 10 Schichtdicken Versuch 3 - Parameter 1-3.....	- 63 -
Tabelle 11 Schichtdicken Versuch 3 - Parameter 4-6.....	- 64 -
Tabelle 12 Schichtdicken Versuch 3 - Parameter 7-9.....	- 64 -

Formelverzeichnis

Formel 1 Berechnung Haftkraft.....	- 20 -
Formel 2 Synthese Siliziumnitrid durch direkte Nitridierung [11]	- 22 -
Formel 3 Synthese Siliziumnitrid durch Carbothermische Nitridierung [11]	- 22 -
Formel 4 Synthese Aluminiumnitrid durch Carbothermische Nitridierung	- 23 -
Formel 5 Synthese Aluminiumnitrid durch Carbothermische Nitrierung	- 23 -
Formel 6 Synthese Titannitrid [11].....	- 24 -

Symbolverzeichnis / Abkürzungen

Chemische Elemente und Verbindungen

TiN	Titannitrid
AlN	Aluminiumnitrid
Si ₃ N ₄	Siliciumnitrid
Fe	Eisen
O	Sauerstoff
C	Kohlenstoff
Si	Silizium
N ₂	Stickstoff

Abkürzungen

IKTS	Institut für technische Keramik und Systeme
RPM	Angabe der Fördergeschwindigkeit des Spritzpulvers
APS	atmosphärisches Plasmaspritzen

1 Einleitung

Einleitung

Die Aufgabe einer Oberflächenschicht ist es, definierte und anwendungsspezifische Oberflächeneigenschaften einzustellen. Das Anwendungsgebiet der thermischen Spritztechnik ist weitläufig und vielseitig. Es verkörpert ein sehr anspruchsvolles Technologieniveau, welches durch Symbiose aus Werkstoffwissenschaft und Naturwissenschaft begründet wird. Die gezielte Herstellung widerstandsfähiger, korrosions- und verschleißbeständiger Schichten macht dieses Verfahren so einzigartig und wichtig für viele Industriezweige. Die Einsatzgebiete thermisch gespritzter Schichten reichen von der Elektrotechnik über die Glas-, Papier und Werkzeugindustrie bis hin zur Luft- und Raumfahrt und dem großen Sektor Maschinenbau. Um Oberflächen zu funktionalisieren, werden durch Schmelzprozesse Spritzpulver in Form von Pulver bzw. Granulat auf das Substrat gebracht. Da hierbei Temperaturen um 3000 °C (Schmelztemperatur Titannitrid: 2950 °C) benötigt werden, sind konventionelle Spritzverfahren nicht mehr in der Lage, eine Aufschmelzung der Spritzpulver zu gewährleisten. Daher gewinnt das atmosphärische Plasmaspritzen (APS) in diesem Segment mehr und mehr an Bedeutung. Jeder Beschichtungswerkstoff besitzt andere werkstofftechnologische Eigenschaften, somit ist im Vorfeld eine genaue Analyse dieser Eigenschaften und Korrelation mit dem Spritzverfahren zu erstellen.

2 Aufgabenstellung

Diese Arbeit setzt sich mit der grundlegenden Verfahrenskarakteristika des atmosphärischen Plasmaspritzens auseinander und beleuchtet die physikalischen und technischen Grundlagen der Plasmaerzeugung, der Schichtbildungsprozesse und der Gegenüberstellung neuartiger Funktionsschichten aus AlN, Si₃N₄ und TiN. Die Hauptaufgabe in diesem Diplomprojekt bestand darin, eine haftende Funktionsschicht auf einem Edelstahlsubstrat zu realisieren und durch die Variation der Versuchsparameter eine mögliche Änderung der Schichtdicke bzw. Schichtstruktur zu analysieren und zu bewerten. Dabei liegt ein Schwerpunkt auf der Herstellung rieselfähiger Nitridgranulate, deren Verspritzbarkeit und der reproduzierbaren Herstellung hochwertiger Nitridschichten auf einem Edelstahlsubstrat. Durch den Vergleich zweier Granuliertverfahren soll überprüft werden, welchen Einfluss die Größe und die Morphologie der unterschiedlich hergestellten Granulate auf das Spritzergebnis haben. Anschließend sollen Analysen mittels eines Rasterelektronenmikroskops durchgeführt werden, um eine qualitative Aussage über die Unterschiede in den Schichtbildungsprozessen zu liefern. Am Ende der Diplomarbeit soll ein Überblick geschaffen werden, welche Auswirkungen die Versuchsparameter auf die Schichtbildung haben und was in zukünftigen Forschungen verbessert werden kann, um eine Schichtbildung zu optimieren.

3 Vorgehensweise

Für die Lösung der gesetzten Zielstellung war es zwingend notwendig, systematisch Zusammenhänge zu erforschen und gewonnene Ergebnisse qualitativ zu bewerten. Der erste Schritt bestand darin, theoretische Grundlagen über Verfahrenscharakteristiken und Werkstoffeigenschaften zu erarbeiten. Im weiteren Schritt wurden die gewonnenen Erkenntnisse in experimentellen Untersuchungen angewendet. Anhand der Analyse der gespritzten Schichten konnte im abschließenden Teil dieser Diplomarbeit ein Fazit gezogen werden, ob eine Weiterführung dieses Projektes am Fraunhofer Institut für keramische Technologien und Systeme Hermsdorf sinnvoll ist und welche Möglichkeiten es gibt, das Gebiet der Bildung von Nitridschichten auf einem Substrat zu optimieren.

Als Spritzpulver wurden unterschiedliche Nitride eines Herstellers verwendet. Eine Beschreibung der verwendeten Beschichtungsmaterialien und deren metallographischen Eigenschaften soll einen Einblick in die Grundlagen und Eigenschaften der Pulver liefern. Da sich dieses Spritzpulver aufgrund der kornspezifischen Eigenschaften nicht für das atmosphärische Plasmastrahlspritzen eignete, wurden verschiedene Granuliertverfahren angewendet, um ein förderfähiges Granulat herzustellen. Gefordert wurde eine Feinheit von 22-45 μm um einen optimalen Spritzprozess zu gewährleisten. Nach jedem Granuliertvorgang wurde anschließend eine Rieselfähigkeitsuntersuchung durchgeführt, um zu überprüfen, ob eine kontinuierliche Förderung des Beschichtungsmaterials gewährleistet werden kann. Für die Durchführung der Experimente wurde ein Versuchsaufbau erstellt. Die Proben wurden auf einem runden Taktisch mit Antriebseinheit befestigt. Die Substrate wurden auf einer Substrataufnahme gespannt (Abbildung 19). Für den Plasmastrahl wurde ein Schutzgasmantel konstruiert, um den Sauerstoff von der Flamme abzuhalten. In Abbildung 20 ist diese Konstruktion ohne Schutzring zu erkennen. Der Schutzring dient dazu den Sauerstoffeintritt hinter den Düsen zu verhindern. Anschließend wurden alle Versuche unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Die gespritzten Funktionsschichten wurden mittels Rasterelektronenmikroskop auf ihre Schichtstruktur analysiert. Die Porosität wurde ebenfalls betrachtet. Eine Auswertung der Funktionsschichten erfolgt

im Kapitel 6. Der Abschluss dieser Diplomarbeit bietet ein Fazit der durchgeführten Experimente und deren Ergebnisse und einen Ausblick auf eine Fortführung dieses Projektes am IKTS Hermsdorf. Es soll eingeschätzt werden, wie eine Verbesserung des Granulates und somit eine Prozessoptimierung realisierbar wäre, welche Anlagentechnik dafür notwendig ist oder welche Bindemittel in der Granulatverarbeitung eingesetzt werden sollten.

4 Grundlagen

4.1 Plasma und dessen Erzeugung

Das Plasma

Das Plasma wird häufig auch als 4. Aggregatzustand einer Materie bezeichnet. Die Aggregatzustände lassen sich durch ihre mittlere Energie ε der Teilchen im Stoff charakterisieren. Bei steigender Temperatur wechseln alle Stoffe von einem Aggregatzustand in den anderen. So schmilzt z.B. Eis bei höheren Temperaturen zu Wasser, dieses verdampft zu Gas, wenn die Temperatur weiter steigt, wobei sich die Atome bzw. Moleküle frei durch den Raum bewegen und bei zunehmender Temperatur immer häufiger aneinander stoßen. Bei sehr starker Erhitzung sind die Stöße so effizient, dass die Moleküle in ihre Bestandteile gespalten werden und Elektronen aus den Atomen herausgelöst werden. Die Spaltung der Moleküle nennt man Dissoziation und das Herauslösen der Elektronen Ionisation. In diesem Stadium besteht das Gas aus negativ geladenen Elektronen und positiv geladenen Ionen, daher der Begriff „ionisiertes Gas“. Kommt es zur Rekombination der Ladungsträger spricht man vom technischen Plasma, da dieses für das Plasmaspritzen genutzt wird. Die dort entstehende Wärme wird durch die Dissoziation und anschließende Ionisation erzeugt und die entstandene Energie in das einströmende Gas gebracht. [2] [3] [4]

Die Wahl des Plasmagases hängt entscheidend von folgenden Kriterien ab:

- a) Welche Temperatur kann mit Hilfe des gewählten Gases erreicht werden?
- b) Welche Folgen haben die Gase auf die Lebensdauer des Brenners?
- c) Wie gut ist die Wärmeleitfähigkeit des Gases, d.h. wie gut kann das Gas die Temperatur auf den zu spritzenden Zusatzwerkstoff übertragen? [2]

4.2 Stand der Technik - Thermisches Spritzen

In diesem Kapitel werden die Anlagen- und Verfahrenskarakteristika des thermischen Spritzens beschrieben und die verschiedenen Arten klassifiziert. Die Wirkungsweise des atmosphärischen Plasmaspritzens wird genauer erläutert und den anderen thermischen Spritzverfahren vergleichend gegenübergestellt. Ergänzend wird ein Einblick in die neuen technischen Innovationen im Bereich des thermischen Spritzens gegeben.

4.2.1 Einteilung der Verfahren

Beim thermischen Spritzen wird ein Spritzpulver erhitzt, aufgeschmolzen und im schmelzflüssigen Zustand tröpfchenweise mittels eines Gasstromes in Richtung des Substrates beschleunigt. Die aufgeschmolzenen Partikel werden mit einer für das Verfahren typischen Geschwindigkeit auf das vorbehandelte Substrat geschleudert und erfahren eine verfahrenscharakteristische Deformation, worauf im Kapitel 4.2.3 näher eingegangen wird. Die verschiedenen thermischen Spritzverfahren werden je nach Art der Energiequelle unterteilt, da die Art und Weise der Aufschmelzung und Beschleunigung des zu spritzenden Werkstoffes von Verfahren zu Verfahren unterschiedlich ist. Dabei kann die Energiequelle elektrischer oder chemischer Natur sein (Flamme, Laser- und Plasmastrahl, elektrischer Lichtbogen). Laut DIN EN 657 werden die Spritzverfahren wie in Abbildung 1 in ihre einzelnen Gruppen unterteilt, wobei sich die Verfahren darin unterscheiden, ob das Spritzpulver innerhalb oder außerhalb eines Spritzapparates angeschmolzen, geschmolzen, verdampft oder als ungeschmolzener Festkörper auf die Werkstückoberfläche aufgeschleudert wird.

Der Beschichtungswerkstoff kann in Drahtform, als Fülldrähte und Stäbe oder in Pulverform der Wärmequelle zugeführt werden.

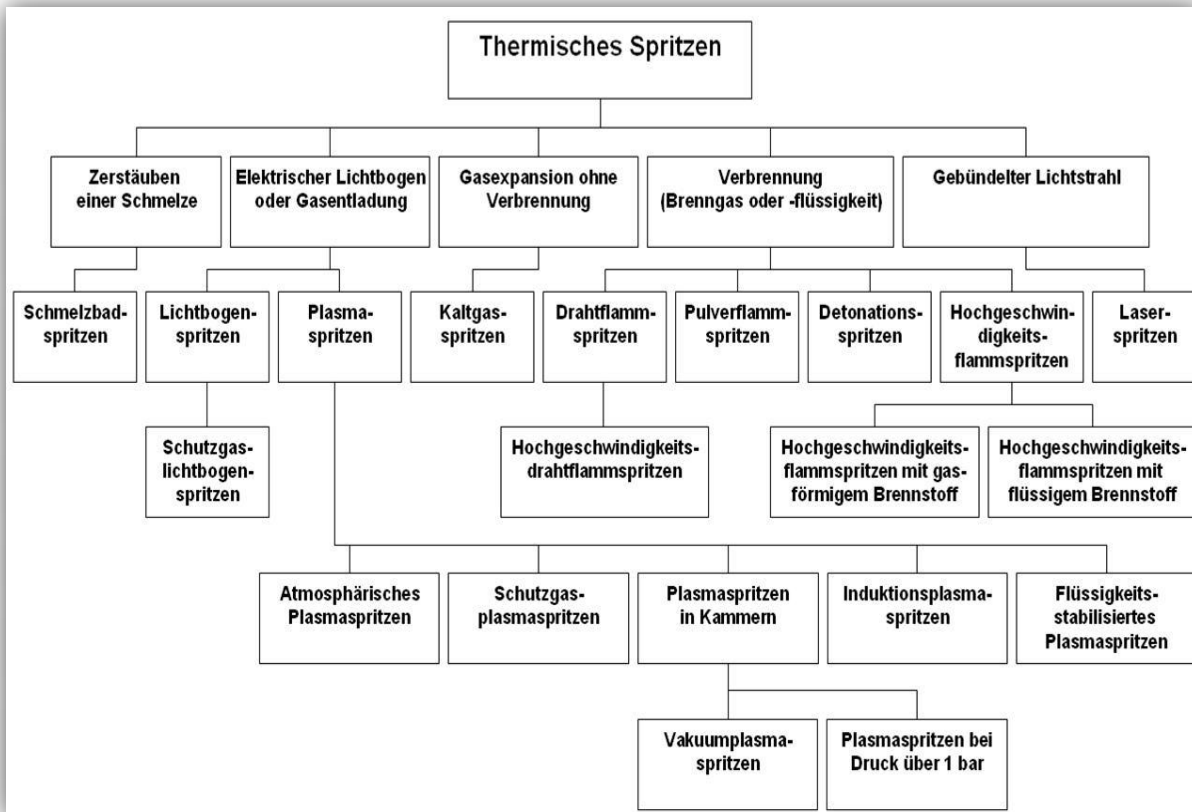


Abbildung 1 Einteilung der Spritzverfahren laut DIN EN 657[5]

Die Bauformen der Brenner variieren je nach Anwendungszweck und Art des Spritzverfahrens. In den Abbildungen 2-5 [6] ist eine Auswahl unterschiedlicher thermischer Spritzverfahren mit ihren charakteristischen Verfahrenseigenschaften dargestellt. Je nach Bauform des Brenners und Charakteristik des Verfahrens, variieren auch die Eigenschaften der entstandenen Funktionsschicht. Die Aufschmelztemperatur und die Partikelgeschwindigkeit haben einen maßgeblichen Einfluss auf die Schichtdicke, die Porosität und die sich entwickelnde Schichtstruktur. Der große Vorteil des atmosphärischen Plasmaspritzens ist, durch die extrem hohe Plasmatemperatur auch hochaufschmelzende Werkstoffe aufschmelzen und verarbeiten zu können, bei denen andere Verfahren wie das Drahtflammspritzen an ihre Grenzen stoßen. Im Vergleich dazu werden bei dem Kaltgasspritzen lediglich Temperaturen von bis zu 600°C erreicht, die Spritzpartikel aber durch den Gasstrom und optimierte Düsengeometrien (Lavaldüse) auf Geschwindigkeiten um 1000 m/s beschleunigt. Der Stand der Technik zeigt, dass durch die extrem hohen

Geschwindigkeiten sehr dichte und kompakte Schichten erzeugt werden können, welche sich durch sehr gute Haftzugeigenschaften auszeichnen und aufgrund der geringen Schmelztemperatur keine Veränderung des Substratgrundmaterials bewirken. Derzeit wird an veränderten Düsengeometrien im Bereich des thermischen Plasmastrahlspritzens geforscht, um die Vorteile beider Verfahren zu kombinieren. [7]

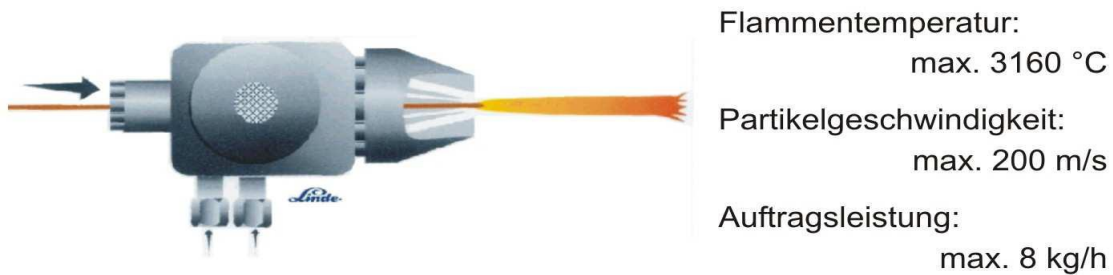


Abbildung 2 Drahtflammspritzpistole [7]



Abbildung 3 Pistole für Hochgeschwindigkeitsflammspritzen [7]

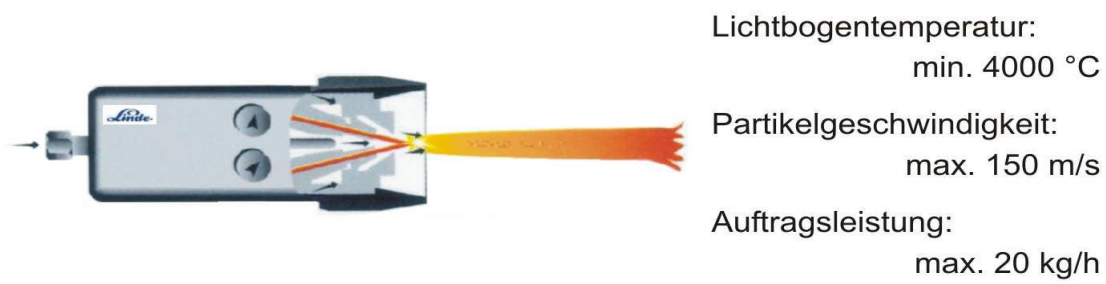


Abbildung 4 Lichtbogenspritzpistole [7]

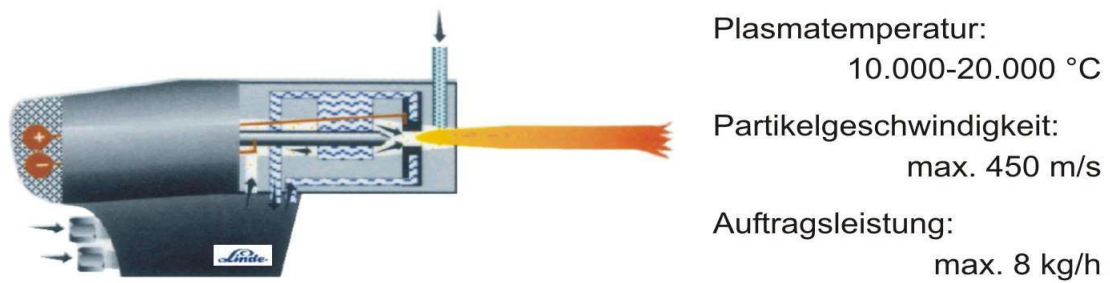


Abbildung 5 Plasmaspritzpistole [7]

In Abbildung 6 ist die am Fraunhofer IKTS verwendete Plasmaspritzapparatur abgebildet.

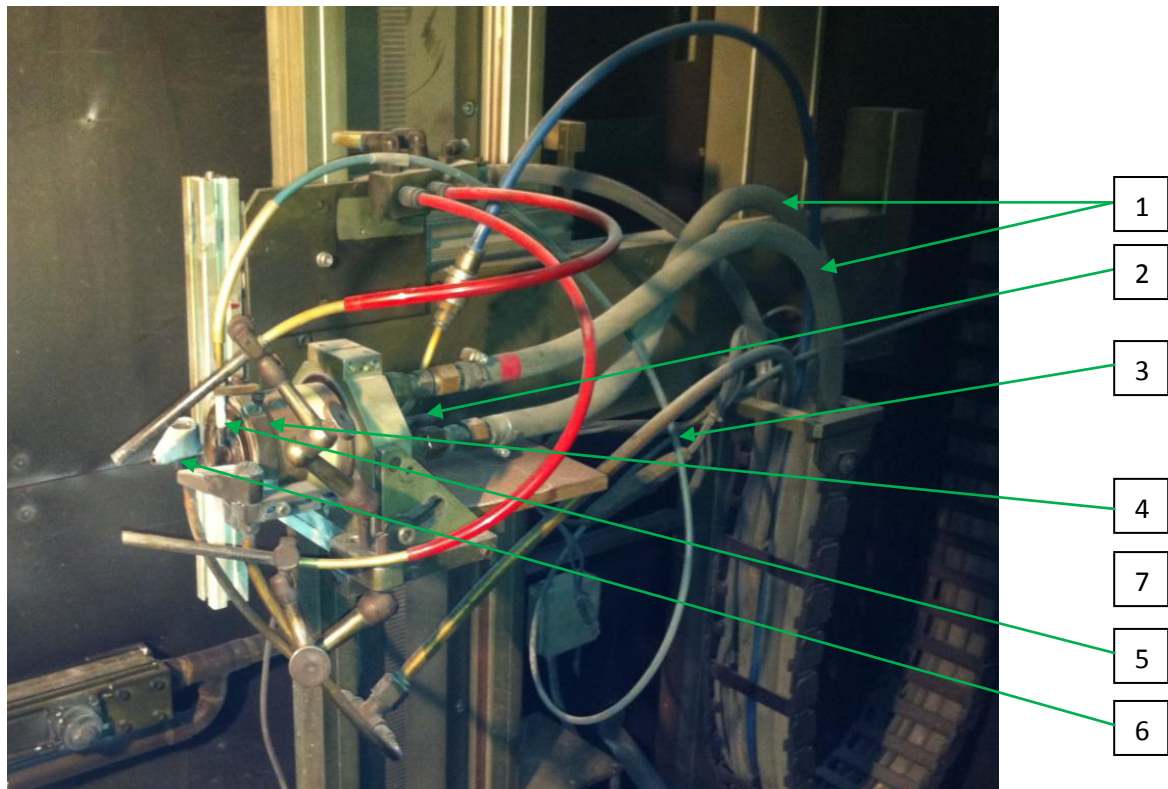


Abbildung 6 Aufbau eines Plasmatrons ; (1) Stromwasserkabel, (2) Kathode, (3) Pulverförderschlauch, (4) Anode, (5) Einspritzpunkt des Zusatzpulvers, (6) Luftaustrittsdüsen zur Kühlung des Strahles, (7) Antriebsachse des Plasmatron

In den Spritzversuchen wurde ein Plasmatron verwendet, indem sich ein Einkathodensystem befindet. Durch neueste Forschungen der Firma GTV Verschleißschutz GmbH konnte ein 3-Kathodensystem entwickelt werden. Folgend sollen beide Technologien verglichen werden.

[8]

Einkathodensystem

- nur ein Lichtbogen möglich
- Spannungsfluktuation +/- 20 V
- Instabilität der Plasmastrahlleistung
- negativ für Aufschmelz-/ Beschichtungsvorgang
- Pulverförderate bis zu 130 g/min

3-Kathodensystem

- 3 stabile Lichtbögen
- Spannungsfluktuation lediglich +/- 3 V
- stabile und konstante Plasmastrahlleistung
- durch 3-fach radiale Pulverinjektion Pulverförderate bis zu 300 g/min

4.2.2 Verfahrensprinzip

Das Verfahrensprinzip des atmosphärischen Plasmaspritzens (APS) ist in der Abbildung 6 gut dargestellt. Im Plasmatron wird zwischen der Wolframkathode und der Anode, welche meist aus Kupfer besteht, durch Hochspannungs- und Hochfrequenzzündung ein Lichtbogen erzeugt. Das Arbeitsgas, welches üblicherweise aus Argon, Wasserstoff, Stickstoff, Helium oder aus einem Gasgemisch besteht, wird über Anschlüsse am Plasmatron durch den Brenner geleitet und wird im Lichtbogen in den Zustand des Plasmas überführt. Dabei entsteht ein Plasmastrahl der eine Länge von bis zu 30 cm erreichen kann und in dem gasabhängige Temperaturen zwischen 5000 und 19000 K erreicht werden. Aufgrund der thermischen Expansion des Arbeitsgases entsteht eine Strömungsgeschwindigkeit von ca. 450 m/s. Die am Düsenende eingeblasenen Beschichtungswerkstoffe, welche in der Regel pulverförmig vorliegen, werden durch die Kraft des Strahles auf das Substrat beschleunigt [3]. Die Partikelgröße des Spritzpulver hat einen großen Einfluss auf das Spritzergebnis, denn das Pulver geringerer Korngröße bzw. der Feinstaubanteil der an den kleineren Partikeln anhaftet, werden direkt nach dem Eintreten in den Plasmastrahl oben aus dem Strahl

ausgeblasen. Im Vergleich dazu werden die Partikel mit zu großer Korngröße nach unten aus dem Strahl ausgetragen. Die zweite wichtige Einflussgröße ist das verwendete Plasmagas. Die Wahl des Gases stützt sich auf den Wärmeinhalt und das Reaktionsvermögen. Die höhere Enthalpie zweiatomiger Gase wird zum Spritzen hochschmelzender Werkstoffe genutzt. Die Plasmaspritzvarianten besitzen alle die gleichen technischen Grundlagen, variieren lediglich in den Umgebungsbedingungen. Dabei arbeiten die Verfahren in Luft, Wasser oder Vakuum. Das VPS (Vacuum Plasma Spraying) wird in einer Kammer durchgeführt, wobei mit einem Vakuum zwischen 20 und 200 hPa gearbeitet wird, sodass die Reaktion der Spritzpulver mit den umgebenen Gasen stark minimiert wird [3].

Weitere Verfahren sind das Hochgeschwindigkeitsplasmaspritzen HPPS (High Power Plasma Spraying), das Hochenergieplasmaspritzen, das wasserstabilisierte Plasmaspritzen, das Unterwasserplasmaspritzen und das Induktionsplasmaspritzen. Jedes dieser Verfahren variiert lediglich im Aufbau und ihrer Funktionsweise und hat charakteristische Vor- und Nachteile [3].

Durch das Variieren der Einstellparameter wie:

- Art und Menge des Arbeitsgases
- Stromstärke
- Rotationsgeschwindigkeit des zu beschichtenden Bauteils
- Fördermenge und Förderdruck des Zusatzmaterials

kann eine Veränderung der Schichtstruktur erreicht werden. Durch diese Variationen können Veränderungen in der Schichtdicke, Schichtstruktur, Porosität, Oberflächenrauheit, Farbe und der mechanischen Eigenschaften erzeugt werden.

Vorbehandlung

Vor dem Spritzprozess sind Vorbehandlungsschritte durchzuführen. Um eine bessere Haftung der Partikel zu ermöglichen wird die zu beschichtende Oberfläche von Verunreinigungen befreit. Zur Säuberung und Aktivierung der Oberfläche werden meist folgende Schritte eingehalten:

- Entfetten der Oberfläche
- Maskieren vor dem Strahlen
- Aufrauen der Oberfläche (Strahlen o. Raudrehen)
- Maskieren vor Beschichten und Nachreinigung

Der wichtigste Schritt der Vorbehandlung ist das Aufrauen der Oberfläche, da hierbei die zu beschichtende Oberfläche aktiviert und aufgeraut wird. Durch die vergrößerte Oberfläche können sich die geschmolzenen Partikel der Zusatzwerkstoffe besser mit dieser verhaken und verankern, wodurch die Haftung der Funktionsschicht deutlich verbessert wird. Raudrehen, Rauschleifen und Strahlen sind dabei die Hauptanwendungen. Das Raudrehen wird verwendet um eine gewinde- oder sägezahnähnliche Oberflächenstruktur zu erzeugen. Durch das Rauschleifen soll eine Kreuzschliffstruktur erzeugt werden. Das meist angewandte Verfahren ist das Abstrahlen der Oberfläche mittels Korund(oder Hartgusskies, Stahldrahtschrot, Siliziumkarbid). Das Strahlkorn wird mittels Druckluft auf die zu beschichtende Oberfläche geschleudert, wobei es die Substratoberfläche aktiviert und aufraut. Dabei kommt es zu einer Erhöhung der freien Oberflächenenergie durch Zunahme der Leerstellenkonzentration, der Versetzungsdichte und der Häufigkeit der Stapelfehler infolge plastischer Verformung in den oberflächennahen Zonen.

Da die Aktivierung zeitabhängig ist und eine Oxidation der Oberfläche vermieden werden muss, sollte erst direkt vor dem thermischen Spritzvorgang gestrahlt werden. Folgende Strahlparameter sind dabei zu beachten:

- Größe/Form des Strahlmediums
- Werkstoff des Substrates
- Strahlprinzip
- Zusammensetzung und Art des Strahlmediums
- Pflege des Strahlmediums
- Strahldruck
- Strahlwinkel
- Strahlabstand

Wichtig ist vor allem der ständige Wechsel des Strahlmediums, da sich die spröden scharfkantigen Körner durch permanente Bearbeitung zerplatzen. Mit deutlicher Verschlechterung des Strahlmediums kann die geforderte Oberflächenrauheit nicht erreicht werden. Daher wird in der Praxis mit einem Gemisch aus 80% altem und 20% neuem Strahlmedium gearbeitet [2].

4.2.3 Schichtentstehung und Haftmechanismen

Schichtentstehung

Die Eigenschaften einer gespritzten Funktionsschicht hängen maßgeblich von den eingestellten Spritzparametern und von den Umgebungsbedingungen ab. Der sich bildende Schichtaufbau beeinflusst die Eigenschaften des Systems zwischen dem Substrat und der Funktionsschicht. Bei allen thermischen Spritzverfahren liegt zu Grunde, dass die aufgeschmolzenen Spritzpulver den Weg von der Flamme bis zum Werkstoff zurücklegen müssen und dabei eine Reaktion mit den Umgebungsgasen eintreten können. Dies kann zur oberflächlichen Oxidation der Partikel und damit zu einer ungewünschten Inhomogenität der sich bildenden Funktionsschicht führen. Um dies zu verhindern, spritzt man, je nach Werkstoff, in einer Inertgasatmosphäre um die Bildung der Metalloxide zu minimieren. Versuche zeigen, dass beim thermischen Spritzen in einer Inertgasatmosphäre ein homogeneres Gefüge entsteht, da die Interaktion der Partikel des Spritzpulvers mit den Umgebungsgasen minimiert wird [1] [2] [3]. Durch die Überlagerung der sich schichtweise abscheidenden Tropfen kommt es, wie in Abbildung 7 zu sehen, zu einer lamellaren Schichtstruktur.

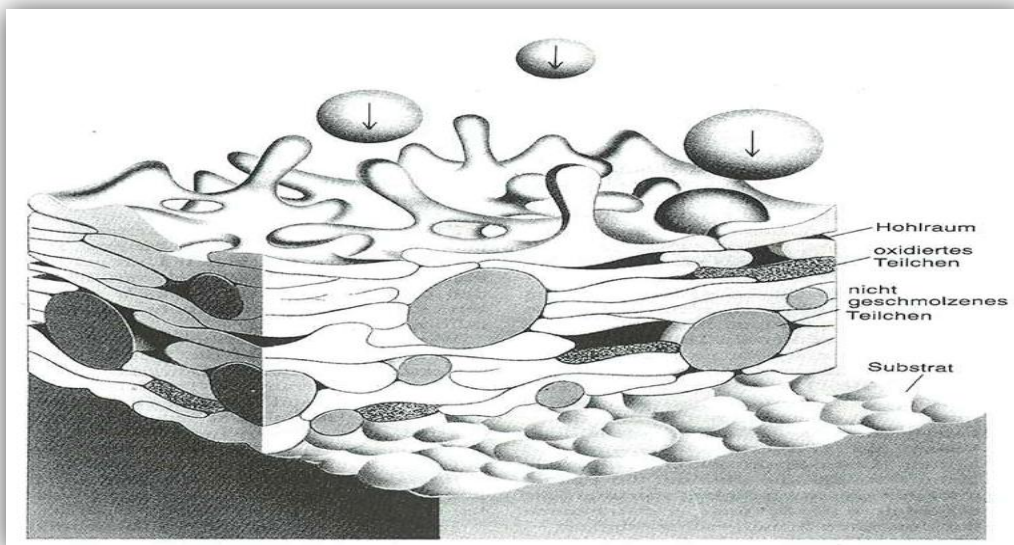


Abbildung 7 Schichtbildung beim thermischen Spritzen [3]

Beim Auftreffen der Partikel der Spritzpulver auf der Substratoberfläche wird ihr Verhalten maßgeblich von der Viskosität und von der Geschwindigkeit der Tropfen bestimmt. Aufgrund der hohen kinetischen Energie der Teilchen werden diese beim Auftreffen auf der Substratoberfläche stark verformt und breiten sich flach und breit auf der Oberfläche aus. Entscheidend für die Geschwindigkeit und Temperatur der Partikel sind folgende Einstellparameter:

- das verwendete Spritzverfahren
- das verwendete Spritzpulver
- Partikelgröße
- Temperatur der Flamme
- Spritzabstand
- Art, Menge und Konzentration des verwendeten Gases

Beim Auftreffen der geschmolzenen Partikel auf der Substratoberfläche bilden sich charakteristische Formen und Strukturen der entstandenen „Splats“(9) aus. Laut Voggenreiter [8] wurde durch Versuche bewiesen, dass eine Änderung im Spritzabstand, der Spritzgeschwindigkeit und des Aufschmelzverhaltens einen maßgeblichen Einfluss auf die entstehende Splatform besitzt. Mit steigender Geschwindigkeit verändert sich die Form und Struktur der Splats enorm. Bei geringer Geschwindigkeit bilden sich Scheiben oder Scheiben mit Ring aus, wobei bei steigender Geschwindigkeit sich Pilz-, Trümmer-, Blumen- bis hin zu Spritzerstrukturen ausbilden. [8]

In der folgenden Übersicht werden mögliche Fehler beim thermischen Spritzen und deren Folgen bei der Schichtbildung erläutert. [2]

- erstarrt das Zusatzmaterial zu schnell bilden sich Gasblasen darunter
- Porenbildung im Schatten des Substrates bei schrägem Auftreffen der Partikel
- Zerplatzen der Partikel bei zu hoher kinetischer Energie
- Mikrorisse durch Varianz der Ausdehnungskoeffizienten
- schlecht aufgeschmolzene Partikel bilden Poren unter sich

Die Haftsichten weisen eine lamellare Struktur auf, welche je nach eingesetztem thermischen Spritzverfahren und verwendetem Zusatzwerkstoff mehr oder weniger mikrorissig, porös, anisotrop und heterogen sind. Die Höhe der Porosität ist abhängig vom verwendeten thermischen Spritzverfahren und vom verwendeten Spritzpulver. Allgemein lässt sich sagen, dass bei grobkörnigen Pulvern eine sehr poröse Schicht zu erwarten ist. Es wird in der Versuchsauswertung genauer auf die Porositätsentwicklung und Schichtstruktur in Abhängigkeit zur den Parametern eingegangen, da in den experimentellen Untersuchungen Spritzversuche mit zwei verschiedenen Granulaten durchgeführt wurden. Bei Anwendungen wie z.B. bei Korrosionsschutzschichten ist eine Nachbehandlung der Schicht erforderlich.

Haftmechanismen

Die Qualität einer thermisch gespritzten Funktionsschicht wird durch unterschiedliche Haftmechanismen maßgeblich beeinflusst. Die Qualität einer Funktionsschicht basiert auf einer guten Haftzugfestigkeit und der Kohäsion dieser an der Substratoberfläche und einer homogenen gespritzten Funktionsschicht. Als Hauptmechanismus wirkt, laut O. Knotek [9], die mechanische Verklammerung der Spritzpartikel an der durch Strahlen angerauten und aktivierten Substratoberfläche. Die aktivierte Oberfläche basiert ebenfalls auf der Adhäsion, einer hohen Oberflächenenergie, Diffusion und elektrostatischen Kräften und ist geprägt von

einer hohen Dichte an Gitterstellen, die sich in Versetzungen, Gitterdeformationen, Grenzflächen und Mikrohöhlräumen widerspiegeln. Die angesprochene mechanische Verklammerung wird durch die angeraute Substratoberfläche begünstigt, da die schmelzflüssigen Partikel des Spritzpulvers durch ihre Kapillarwirkung und ihre hohe kinetische Energie in die Rauheit und die Unebenheiten der Oberfläche eindringen, schlagartig abkühlen und eine formschlüssige Verbindung bilden. Diese Mechanismen treten gleichzeitig auf und sind stark abhängig von den Eigenschaften des Spritzpulvers, der Geschwindigkeit und der Temperatur der Partikel und von den Eigenschaften des zu bespritzenden Substrates. Einfluss haben dabei die Rauheit, die Temperatur und der Werkstoff des Substrates. In folgender Formel 1 sind die Einflussgrößen Haftkraft F_H aufgeführt.

$$F_H = f(T_G, t_a, p_T)$$

Formel 1 Berechnung Haftkraft

T_G = **Grenztemperatur zwischen Partikel des Spritzpulvers und Substrat**

t_a = **Abkühlzeit des Partikels**

p_T = **Aufpralldruck des Teilchens [3]**

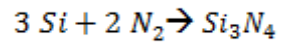
4.3 Grundlagen Nitride

Als Nitride bezeichnet man eine chemische Verbindung eines Elementes mit Stickstoff, welches in dreifach negativ geladener Form (N^{3-}) vorliegt. Unterschieden wird in salzartige (ionische), metallische und kovalente Nitride, wobei die kovalenten auch als diamantartige Nitride bezeichnet werden. In diesem Kapitel wird lediglich auf die im experimentellen Versuch verwendeten Nitride Siliziumnitrid, Aluminiumnitrid und Titannitrid näher eingegangen.

Siliziumnitrid

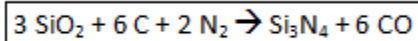
Das technische Si_3N_4 ist eine Nichtoxidkeramik und besteht in der Regel aus β -Siliziumnitridkristallen, kommt aber auch als α - Si_3N_4 vor [10]. Das Si_3N_4 besitzt die Eigenschaft der hohen Bruchzähigkeit und unter den Ingenieurskeramiken die höchste Festigkeit. Aufgrund der Kombination aus hoher Festigkeit, relativ kleinem Elastizitätsmodul und niedrigem Wärmeausdehnungskoeffizienten ist das Si_3N_4 für den Einsatz als thermoschockbelastbares Werkzeug, zum Beispiel als Wendschneidplatte für die Bearbeitung von Eisengusswerkstücken, prädestiniert. Durch den Zusatz von Yttriumoxid ist das Si_3N_4 für Einsatztemperaturen bis 1300 °C geeignet. In folgenden chemischen Gleichungen sind zwei mögliche Synthesen dieses so wichtigen Werkstoffes zu erkennen [11].

Synthese durch direkte Nitridierung



Formel 2 Synthese Siliziumnitrid durch direkte Nitridierung [11]

Carbothermische Nitridierung



Formel 3 Synthese Siliziumnitrid durch Carbothermische Nitridierung [11]

In Tabelle 1 werden Eigenschaften des Siliziumnitrides aufgezeigt.

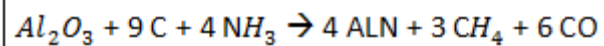
Tabelle 1 Eigenschaften Siliziumnitrid [10],[11]

Siliziumnitrid		
Modifikationen	α - Si_3N_4	β - Si_3N_4
Gitterstruktur	a=7,748 nm ; c=5,617 nm	a=13,16 nm , c=8,72 nm
Mikrohärte	3337 \pm 120 Kg/mm ²	
Spezifischer elektr. Widerstand	>10 ¹³ Ω *cm	
Dichte	3,21g*cm ⁻³	
Schmelzpunkt	1750 – 1950 °C (z.T. unter erhöhtem Druck und unter Stickstoff)	
Anwendungsmöglichkeiten	Bindemittel bei Herstellung feuerfester Massen, da hohe thermische Beständigkeit, geringe thermische Ausdehnung und gute Temperaturwechselbeständigkeit	

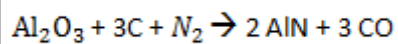
Aluminiumnitrid

Die chemische Verbindung des technischen Aluminiumnitrids (ALN) besteht aus Aluminium und Stickstoff. Die Aluminiumatome bilden eine dichte Kugelpackung auf einem hexagonalen Gitter aus, wobei die Hälfte der tetraedischen Lücken von den Stickstoffatomen eingenommen wird. Aufgrund der guten Wärmeleitfähigkeit des ALN wird dieser Stoff in der Leistungselektronik als Substratwerkstoff genutzt. Über folgende Synthesen (Formel 4+5) kann das Aluminiumnitrid gewonnen werden:

Carbothermische Reaktion >1600°C



Formel 4 Synthese Aluminiumnitrid durch Carbothermische Nitridierung



Formel 5 Synthese Aluminiumnitrid durch Carbothermische Nitrierung

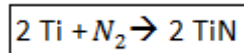
In der folgenden Tabelle 2 sind Eigenschaften des Aluminiumnitrid aufgelistet.

Tabelle 2 Eigenschaften Aluminiumnitrid [10],[11]

Aluminiumnitrid	
Gitterstruktur	Wurtzitgitter a=3,11 nm ; c=4,975 nm
Härte nach MOHS	9-10
Spezifischer elektr. Widerstand	$10^8 - 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$
Dichte	$3,26 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Schmelzpunkt	2230°C (in Stickstoff)
Anwendungsmöglichkeiten	feuerfeste Formkörper Substratwerkstoff in Leistungselektronik

Titannitrid

Titannitrid ist eine chemische Verbindung aus Titan und Stickstoff, welche eine goldene Färbung aufweist und durch seine hohe Härte und Korrosionsbeständigkeit überzeugt. Die Herstellung des Pulvers, bzw. ein für das thermische Spritzen geeignete Granulat, ist sehr aufwendig, da der gesamte Prozess unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit stattfinden muss. Durch nachfolgende Formel 6 wird eine mögliche Art der Herstellung von Titannitrid dargelegt.



Formel 6 Synthese Titannitrid [11]

In der folgenden Tabelle 3 sind Eigenschaften des Titannitrid dargestellt.

Tabelle 3 Eigenschaften Titannitrid [11],[10],[12]

Titannitrid	
Gitterstruktur	Kubisch flächenzentriert
Härte nach MOHS	9-10
Spezifischer elektr. Widerstand	$16-19 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$
Dichte	$5,22 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Schmelzpunkt	2950 °C
Anwendungsmöglichkeiten	TiN-Schichten auf Feinmaschinenlagern und Wälzlagern Verschleißschutz

Aufgrund der sehr hohen Pulverfeinheit der verwendeten Titannitridcharge war diese als leicht entzündlich eingestuft.

5 Experimenteller Teil

5.1 Voruntersuchungen

Neben dem Einsatz von Drähten und Stäben laut DIN EN ISO 14919, welche aufgrund ihrer einfachen Handhabung, einer sehr hohen Aufschmelzleistung und einer geringeren Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit ein großes Aufgabenspektrum abdecken, werden auch Pulver laut DIN EN 1274 als Medium zum thermischen Spritzen angewendet. Der Vorteil der Pulver im Gegensatz zu den Drähten und Stäben ist die weitaus größere Werkstoffpalette, welche durch die unterschiedlichen Pulver abgedeckt wird. Eine Vielzahl an Kombinationen verschiedenster Werkstoffe ist möglich und bietet dem Anwender eine große Anwendungsvielfalt [13] [14].

Die im experimentellen Teil verwendeten Spritzpulver weisen eine für das thermische Plasmaspritzen ungünstige Morphologie auf. Die vom Hersteller angebotenen Pulver zeigten eine für das Beschichtungsverfahren zu hohe Feinheit auf. Ebenso erwies sich die splittrige Kornform als ungeeignet für eine kontinuierliche Förderung des Pulvers in die Plasmaflamme. Die erste Aufgabe bestand darin, ein förderfähiges Granulat geeigneter Korngröße aus den Nitriden herzustellen. Zu Beginn des experimentellen Teils sollten lediglich Vorbetrachtungen im Bereich der verwendeten Pulver, der Granulatherstellungen und der Förderfähigkeit dieser Granulate betrachtet werden. Im Punkt 5.4 Thermische Spritzversuche wird genauer auf die durchgeführten Spritzversuche eingegangen.

Aufgrund der Werkstoffcharakteristik und der Morphologie der angewendeten Spritzpulver, gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher Methoden der Herstellung von Granulaten. Für die Herstellung eines optimalen Granulates liegt die richtige Auswahl des Granulierprozesses und der verwendeten Additive zu Grunde. So beeinflusst die Morphologie des entstandenen Pulvers den thermischen Spritzprozess. Wichtige Eigenschaften, wie gute Rieselfähigkeit und gute Aufschmelzung, bilden das Fundament für die optimale Herstellung der geforderten Spritzschicht[3]. Aufgrund der Vielzahl an Granulatherstellverfahren ist eine Gruppierung notwendig. Verfahren, wie Verdüsen, Sintern, Schmelzen und Mischen sind die wichtigsten Möglichkeiten. Jedes Verfahren besitzt seine eigene Charakteristik und es ist eine Variation

der Morphologie der Pulver zu erkennen. So entstehen beim Verdüsen sphärische Partikelformen, während sich bei Sinterverfahren eher blockige bzw. splittrige Kornformen einstellen. Bei der Pulverherstellung durch Schmelzen wird das Spritzpulver im Lichtbogenofen aufgeschmolzen und abgegossen, wodurch ein gegossener Block entsteht, welcher wiederum in kleine Partikel gebrochen werden muss. Infolge dessen ist eine „felsbrockenartige“ Kornstruktur zu erkennen. In Abbildung 8 sind rasterelektronenmikroskopische Darstellungen von Spritzpulvern dargestellt, welche durch unterschiedliche Verfahren hergestellt wurden [8].

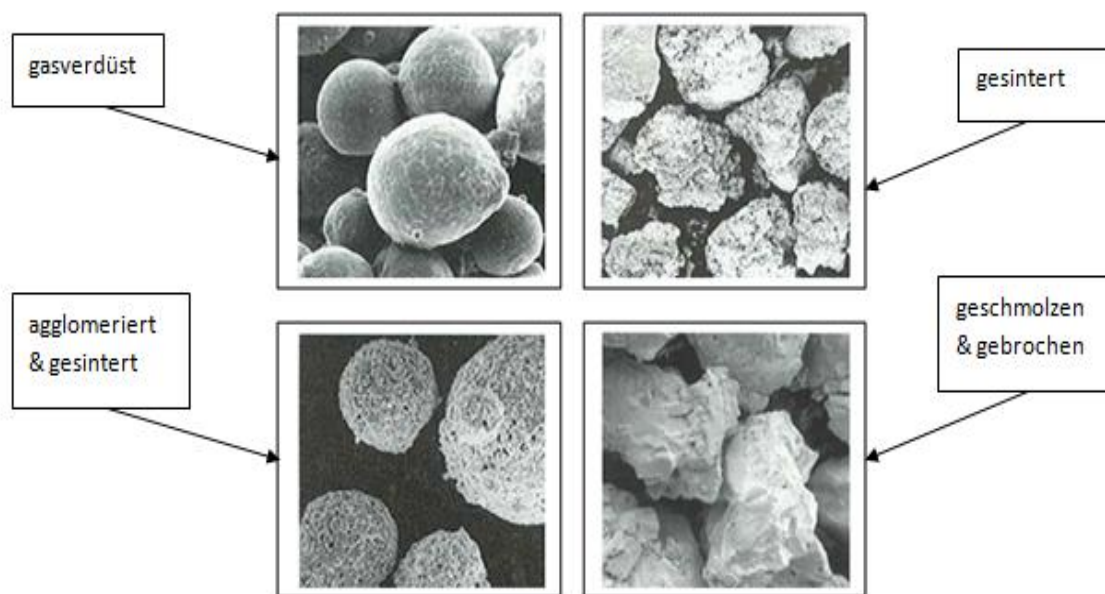


Abbildung 8 Morphologie der Spritzpulver [8]

Da die gasverdüsten und die durch Agglomerieren mit anschließendem Sintern hergestellten Pulver eine runde Kornfraktion aufweisen, sind diese eher für das thermische Plasmaspritzen geeignet als die Pulver, die durch reine Sinterung oder durch Schmelzprozesse und anschließendem Brechen erzeugt wurden. Der Vorteil runder Partikel liegt zum Einen in der besseren Rieselfähigkeit und zum Anderen in der besseren Aufschmelzung im Plasmastrahl. Ein kontinuierlicher Förderstrom von Pulverpartikeln oder Granulaten und gleichmäßiger Aufschmelzung dieser im Plasmastrahl sind Grundvoraussetzungen für die Entstehung einer Funktionsschicht mit den gewünschten Eigenschaften.

5.2 Verwendete Pulver und Rieselfähigkeitsversuch

In diesem Kapitel wird auf die Morphologie der verwendeten Pulver eingegangen und es werden Untersuchungsergebnisse im Bezug auf die Rieselfähigkeit vorgestellt. Verwendet wurde in diesen Rieselfähigkeitsuntersuchungen das Pulverfördergerät der Plasmaspritzanlage.

Verwendete Pulver

Siliziumnitrid

Firma: HC Stark
Bezeichnung: M11-A
Kornfraktion: $d_{50} = 0,6 \mu\text{m}$ (laut Hersteller)
→ beinhaltet 90% Alphaphase

In Abb. 9 ist die Feinkörnigkeit des Pulvers zu erkennen. Laut Herstellerfirma beträgt die mittlere Korngröße $0,6 \mu\text{m}$. Zu sehen sind gröbere, kantige Körner im Mikrometerbereich, die diese Korngröße aufweisen und Feinstaubpartikel, welche eher rundliche Formen haben. Diese haften sich an den Grobpartikeln an und haben eine Verkettung der Partikel und Verklebungen zur Folge. Die Verklebung kann während der Förderung zur Verstopfung der Fördereinheit führen und den Spritzprozess negativ beeinflussen, da eine permanente Förderung des Spritzpulvers für eine gleichmäßige Funktionsschicht notwendig ist.

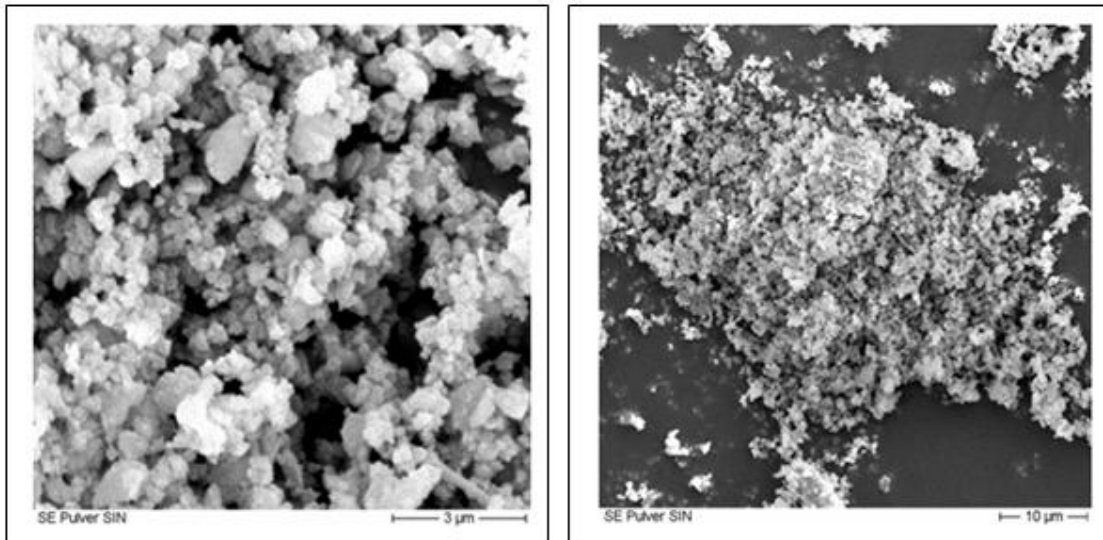


Abbildung 9 Elektromikroskopische Aufnahmen des Siliziumnitridpulvers im Lieferzustand [Maßstab: linke Grafik 3µm, rechte Grafik 10µm]

Aluminiumnitrid

Firma: HC Stark

Bezeichnung: Grade AT-A

Kornfraktion: $d_{50} = 7-11 \mu\text{m}$ (laut Hersteller)

➔ beinhaltet Fe < 500 ppm , O < 0,13%

In der Abb. 10 sind, wie bei dem Siliziumnitridpulver, grobe Körner der Fraktion von 7-11 µm zu erkennen. Die Struktur der Körner ist kantig ebenso wie die Struktur des Feinstaubanteiles, welcher sich an dem Grobkorn anlagert. Auch bei diesem Pulver war mit Problemen bei der Förderung zu rechnen, da die grobe und kantige Struktur der Pulverpartikel und dem hohen Feinstaubanteil zu einer unregelmäßigen Förderung und im Extremfall zur Verstopfung der Fördereinheit führen kann.

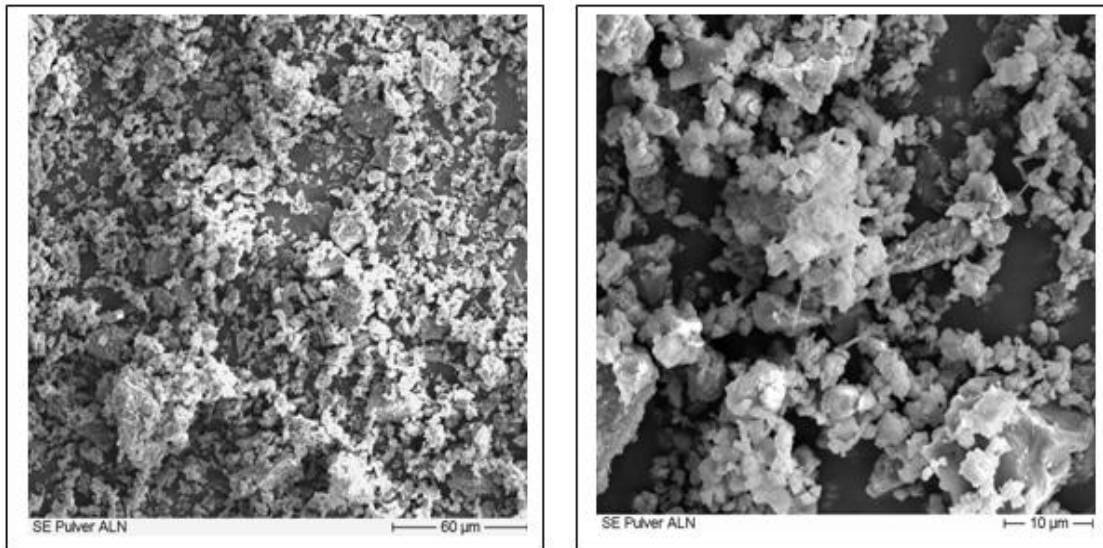


Abbildung 10 Elektronenmikroskopische Aufnahmen des Aluminiumnitridpulvers im Lieferzustand [Maßstab: linke Grafik 60µm, rechte Grafik 10µm]

Titannitrid

Firma: HC Stark

Bezeichnung: Grade B-A

Kornfraktion: $d_{50} = 2-4 \mu\text{m}$ (laut Hersteller)

→ beinhaltet N_2 min. 20%, O max. 1,1%

In folgender Abb. 11 kann man die kantigen Körner und die an ihnen anhaftenden Feinstaubpartikel erkennen. Bei dem Titannitridpulver haften im Vergleich zu den anderen Pulvern weniger Feinstaubpartikel an den groben Körnern. Allerdings ist auch hier durch die kantige Struktur der Pulverpartikel mit einer Verstopfung der Fördereinheit zu rechnen.

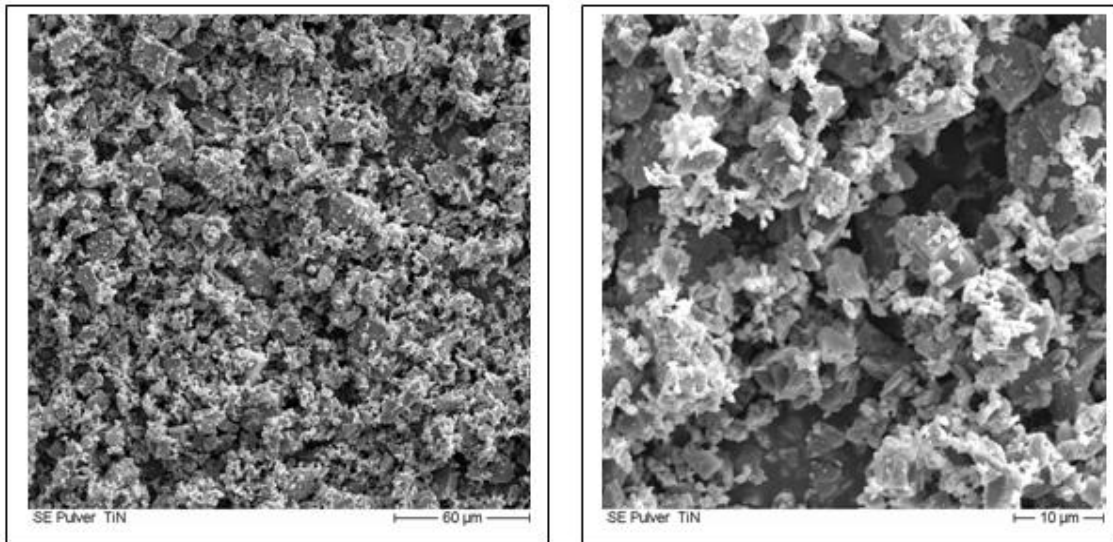


Abbildung 11 Elektronenmikroskopische Aufnahmen des Titannitridpulvers im Lieferzustand [Maßstab: linke Grafik 60µm, rechte Grafik 10µm]

Rieselfähigkeitsuntersuchung der Nitridpulver im Lieferzustand

Bei der Rieselfähigkeitsuntersuchung wurde die Pulverfördereinheit der Plasmaspritzanlage verwendet (Abb. 16). Die Fördereinheit besteht aus einem zylindrischen Behälter, in den das Beschichtungsmaterial eingefüllt wird. Dieser Behälter verläuft nach unten hin konisch und besitzt eine integrierte Röhreinheit, um eine gleichmäßige Förderung zu gewährleisten. Unterhalb der Öffnung des Behälters befindet sich eine rotierende Scheibe, welche das zu verspritzende Material zu einer zweiten Öffnung transportiert, in der das Spritzpulver schließlich durch anliegenden Unterdruck durch einen Schlauch in die Plasmaflamme geleitet wird. Bei der Analyse der Rieselfähigkeit wurden die Pulver im Lieferzustand in die Pulverfördereinheit der Plasmaspritzanlage eingefüllt und mit 10 RPM und eingeschaltetem Rührapparat gefördert. Der Rieselfähigkeitsversuch zeigt, dass aufgrund der Morphologie der Pulver eine permanente Förderung nicht möglich ist, da das zu feinkörnige Pulver die Pulveraustrittsdüse der Fördereinheit zusetzte und nur sporadisch Pulverfragmente gefördert wurden. Dieser Versuch wurde mit vorgewärmtem Nitridpulver mit gleichen Förderparametern wiederholt. Das Pulver wurde vorgewärmt, da dadurch der Einfluss der Umgebungsluftfeuchtigkeit auf das Beschichtungsmaterial ausgeschlossen werden konnte. Ebenso wie bei dem ersten Versuch war auch hier eine Verstopfung der Pulveraustrittsdüse zu verzeichnen. Die Erkenntnis dieses Versuches war, dass die Nitride der Firma HC Stark im

Lieferzustand sowohl im warmen als auch im kalten Zustand nicht förderfähig waren. Daher musste eine Agglomeration vorgenommen werden, um den Feinstaubanteil zu binden und durch eine optimierte Kornform eine permanente Förderung des Beschichtungsmaterials zu gewährleisten.

5.3 Angewendete Granulierverfahren

5.3.1 MTI - Mischen mit anschließendem

Rieselfähigkeitsversuch

Bei der Aufbauagglomeration durch die MTI Einheit (Abb. 12) wird durch die Zugabe einer 2%igen Mowiollösung eine Bindung der Feststoffpartikel der Ausgangspulver und durch Mischung der Komponenten erzeugt. Das Agglomerieren bedeutet, dass die Partikel des Feststoffes durch verschiedene Bindungsarten miteinander vernetzt werden, um größere Festkörper zu bilden. Laut Pietsch [15] gibt es verschiedene Modelle der Benetzung und Umhüllung der Feststoffpartikel in der Agglomerationstechnik. Im Falle der Aufbauagglomeration durch die MTI Einheit tritt das Modell ein, indem durch wenig Zugabe von Flüssigkeit diskrete (voneinander getrennte) Brücken ausgebildet werden.

- a) Verwendete Materialien: - Siliziumnitrid, Aluminiumnitrid, Titannitrid, 2%ige Mowiollösung Typ 4-88

Mowiol ist ein Polyvinylalkohol (wasserlösliches Polymer) und zeichnet sich durch sehr ausgeprägte Adhäsion und Kohäsion aus. Aufgrund der hohen Klebkraft und des guten Bindevermögens findet dieser Stoff Anwendung in der Granulatherstellung.

- b) Verwendete Anlagentechnik: MTI - Mischer

Einstellwerte: 1000 U/min der Mischeinheit im inneren des Mischbehälters (links in Abb. 12 zu sehen)



Abbildung 12 MTI

Mischeinheit

c) Durchführung:

- Abwiegen des Pulvers und Einfüllen in die Mischeinheit
- Abwiegen der 2%igen Mowiollösung und etappenweise dem Pulver beimischen
- wenn Keimbildung im Pulver zu erkennen ist, Zugabe der Mowiollösung stoppen
- anschließende Trocknung der Granulate in Trockenschrank
- auf gewünschte Granulatgröße absieben

Beobachtung: Die Pulver Siliziumnitrid und Aluminiumnitrid rochen im Lieferzustand sehr stark nach Ammoniak, was sich während der Granulierung verstärkte. Bei dem Titannitrid entstand keine Geruchsbelästigung. Es war festzustellen, dass bei geringen Mengen Mowiol, bezogen auf die Menge des Pulvers, ein sehr weiches Granulat mit ca. 40% Feinstaubanteil erhalten wurde. Dies führte während des Siebvorganges dazu, dass die weichen Granulatkörner durch Reibung aneinander und an dem Edelstahlsieb aufgerieben wurden und zu Feinstaub zerfallen sind. Bei Zugabe von mehr Mowiolbinder, bezogen auf die Menge des Pulvers, entstand ein gröberes und härteres Granulat, wodurch der entstandene Feinstaubanteil auf ca. 20% reduziert wurde. Dabei entstanden auch mehr Körner, welche für eine Förderung beim Plasmaspritzen zu groß waren, sodass diese wieder gemahlen werden mussten, um abermals granuliert werden zu können. Bei dem Mischen mit der MTI-

Einheit konnte rieselfähiges Granulat zwischen 90µm und 710µm hergestellt werden. Der durch ein 90 µm Sieb abgetrennte Feinstaubanteil, war nicht förderfähig. Ein optimales Granulat für das thermische Spritzen besitzt in der Regel eine Korngröße von 22-45 µm, d.h., es muss eine Optimierung des Granuliertvorganges vorgenommen werden, um ein adäquates und förderfähiges Granulat herzustellen.

In folgenden rasterelektromikroskopischen Aufnahmen kann man die durch den Granuliertvorgang veränderte Morphologie der Pulver erkennen. Im Grundzustand lagen die Pulver in 0,6-11 µm großen Partikeln vor, welche sich nun zu komplexen Körnern zusammengefügt haben. Zu sehen sind kantige Kornstrukturen und wie bei dem Aluminiumnitridgranulat vereinzelt rundliche Strukturen. Stark vergrößert wird die genaue Struktur der Körner ersichtlich. Durch die Zugabe der 2%igen Mowiollösung wurde lediglich eine Bindung des Feinstaubanteils an die größeren Partikel realisiert, wodurch ein komplexes Korn entstand. Bei gleicher Vergrößerung der Körner kann man erkennen, dass im Vergleich zu dem Siliziumnitrid sowohl bei dem Titannitrid als auch bei dem Aluminiumnitrid ein hohes Maß an Porosität im Korn vorhanden ist. Eine ungleichmäßige Verteilung der Korngröße und Kornstruktur ist ersichtlich, was eine ungleichmäßige Aufschmelzung der Körner zu einer Prozessstörung des thermischen Plasmaspritzens führen kann und die Schichtbildung negativ beeinflusst.

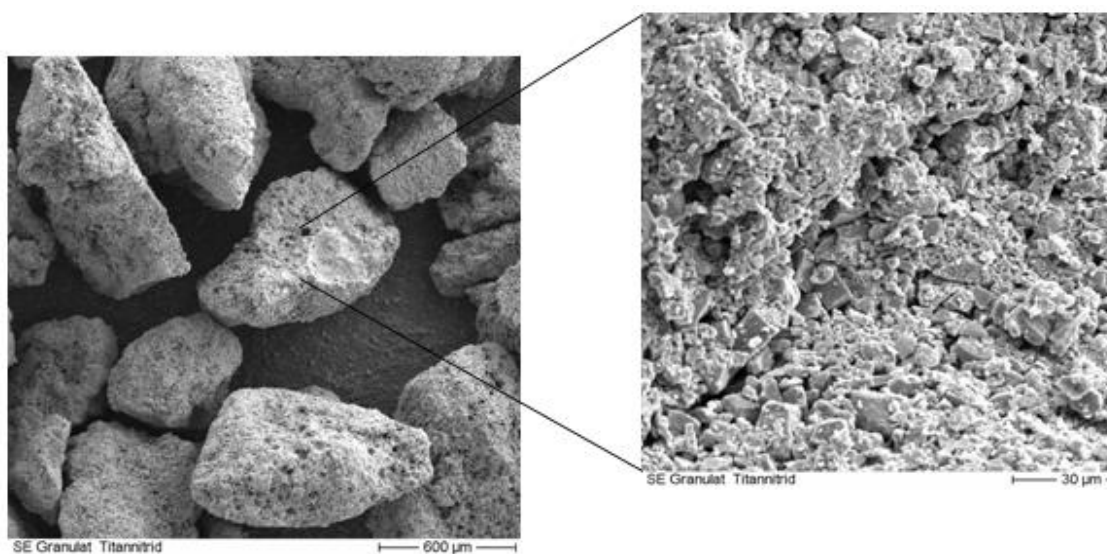


Abbildung 13 Elektronenmikroskopische Aufnahmen des Titannitrid MTI-Granulats [Maßstab: linke Grafik 600µm, rechte Grafik 30µm]

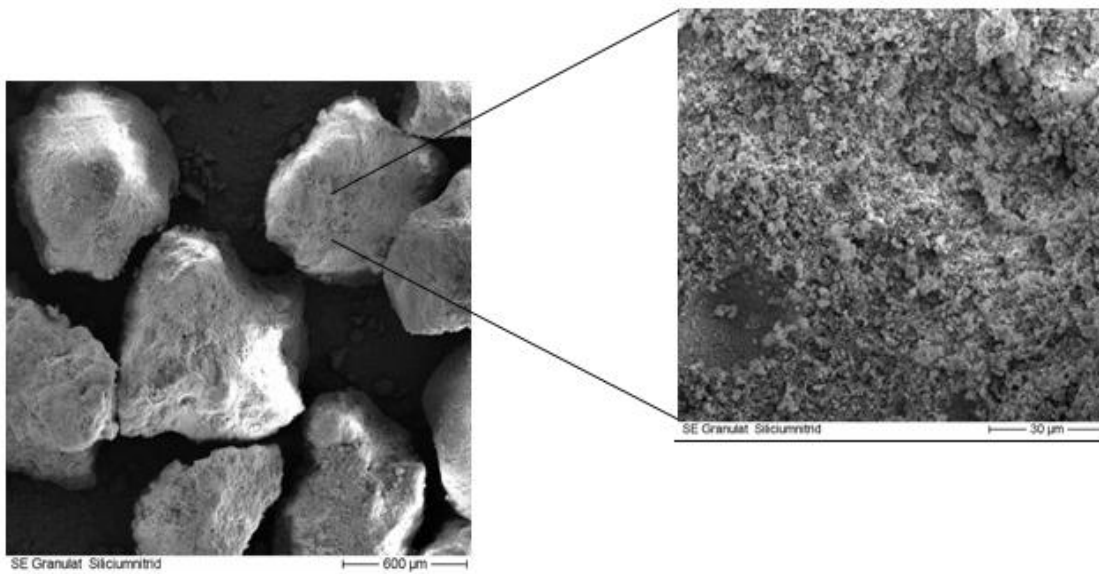


Abbildung 14 Elektronenmikroskopische Aufnahmen des Siliziumnitrid MTI-Granulats [Maßstab: linke Grafik 600µm, rechte Grafik 30µm]

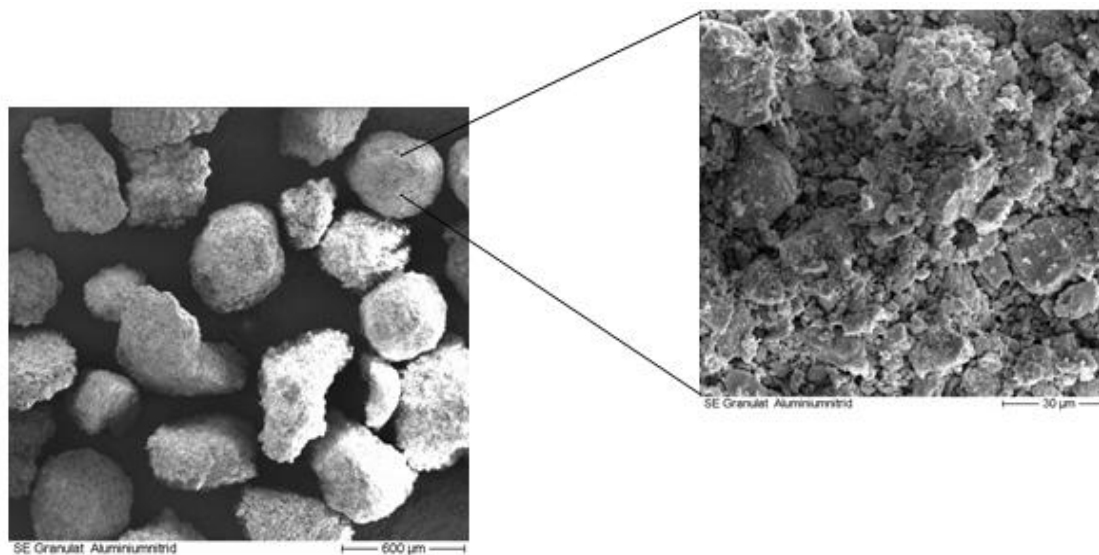


Abbildung 15 Elektronenmikroskopische Aufnahmen des Aluminiumnitrid MTI-Granulats [Maßstab: linke Grafik 600µm, rechte Grafik 30µm]

Um eine Aussage über die entstandene Korngrößenverteilung treffen zu können, wurde eine Analyse mittels des HELIOS BR Systems durchgeführt. Die Spezifik des Analyseverfahrens wird im Kapitel 5.5 genauer beschrieben.

Im Anhang A 1 ist die entstandene Partikelgrößenverteilung für das Aluminiumnitrid dargestellt. Zu erkennen ist, dass eine Korngröße von $x_{50} = 40,66 \mu\text{m}$ und $x_{90} = 152,84 \mu\text{m}$ erreicht werden kann. Diese Korngröße ist für eine optimale Schichtbildung viel zu hoch und wird sich in einer schlechten Aufschmelzung widerspiegeln.

Wie im Kopf des Protokolls des Anhangs A 2 beschrieben, wurde eine Auflösung für den Messbereich von $1,8\mu\text{m} - 350\mu\text{m}$ gewählt. Die Fehlermeldung zeigt, dass der Messwert von $350\mu\text{m}$ überschritten wurde. Bei dem Titannitridgranulat wurde eine Partikelgröße von $x_{50} = 268,72 \mu\text{m}$ und $x_{90} = 335,06 \mu\text{m}$ festgestellt. Auch hier ist eine Fehlermeldung ersichtlich. Wie schon in den Abbildungen 13-15 zu erkennen, liegt hier eine sehr grobkörnige Struktur vor. Bei dem Siliziumnitrid konnte keine Analyse vorgenommen werden, da das Granulat für eine Analyse zu grobkörnig war. Bei allen 3 Granulatenchargen wurde aufgrund der Grobkörnigkeit mit einer schlechten Beschichtungsqualität durch ungenügendes Aufschmelzen der Granulate gerechnet.

Im Rieselfähigkeitstest wurde das entstandene Granulat in die Pulverfördereinheit der Plasmaspritzanlage gefüllt und mit 20 RPM definiert in einen Behälter gefördert um zu prüfen, ob das Granulat förderfähig ist und welche Struktur das Granulat bei Eintritt in die Plasmaflamme besitzt. In Abbildung 16 ist die verwendete Pulverfördereinheit der Firma Sulzer Metco zu sehen.



Abbildung 16 Pulverfödereinheit Sulzer Metco [16]

Der Rieselfähigkeitstest zeigte, dass alle 3 durch den MTI Mischer hergestellten Granulate nicht förderfähig waren. Es war festzustellen, dass zu Beginn der Förderung die Granulate gefördert werden konnten aber durch Benutzung der Rühreinheit die Granulate in der Fördereinheit aufgerieben wurden. Dies hatte zur Folge, dass die großen Granulate in kleine Partikel und Feinstaub zerrieben wurden und somit der Spritzprozess und die Entstehung der Funktionsschicht negativ beeinflusst werden kann. Dieser Versuch zeigt, dass die Herstellung eines rieselfähigen Granulates durch eine MTI Mischeinheit für das thermische Plasmaspritzen prinzipiell möglich ist, aber das Ergebnis nicht die qualitativen Erwartungen erfüllt. Durch den Rieserversuch wurde ebenfalls aufgezeigt, dass der Einsatz der 2%igen Mowiollösung als Bindemittel nicht zum gewünschten Ziel – ein für das APS optimale Granulat – führte. Die 3 Granulatchargen wurden trotz des eigentlich zu groben Kornbundes in Spritzversuchen eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Kapitel 5.4 dargestellt.

5.3.2 Sprühgranulieren mit anschließendem Rieselfähigkeitsversuch

Bei der Sprühgranulierung handelt es sich um ein Verfahren der Granulatherstellung aus Lösungen und Suspensionen. Hierbei wird das zu granulierende Material mittels Düsenteknik oder rotierenden Scheiben im Sprühturm zerstäubt, wobei die Tropfen in einem Heißluftstrom sofort trocknen und sich die charakteristische Sprühgranulatform ausbildet. Diese Hohlkugelform ist in Abb. 19 zu erkennen. Durch einen Zyklonabscheider wird der Feinstaubanteil von dem entstandenen Granulat getrennt.

a) Verwendete Materialien:

Sprühgranulat 1

Titannitrid versetzt mit DOLAPIX CE 64 (Verflüssiger)

Das DOLAPIX CE 64 ist ein organischer und alkalischer Verflüssiger und dient zur Herstellung von Schlickern mit hohem Feststoffanteil und eignet sich durch seine Eigenschaften sehr gut für die Anwendung bei Sprühtrocknungen. „Die verflüssigende Wirkung von DOLAPIX CE 64 beruht darauf, dass bivalente funktionelle Gruppen des Additivs mit Oberflächenladungen des keramischen Partikels wechselwirken.“ [15] (Zschimmer&Schwarz)

Bei dem Sprühgranulat 1 sollte geprüft werden, ob ein Bindemittel als Beigabe für den Schlickeransatz notwendig ist. Ein anschließender Rieselfähigkeitsversuch sollte zeigen, ob das entstandene Sprühgranulat förderfähig war.

Sprühgranulat 2

Titannitrid versetzt mit DOLAPIX CE 64 und OPTAPIX AC 95 (Binder)

OPTAPIX AC 95 ist eine wässrige Polymerdispersion und wird meist beim Trockenpressen, Strangpressen und zur Herstellung von Aufbau- und Sprühgranulat verwendet. Durch Verwendung des OPTAPIX Binders wird eine Erhöhung der Grün- und Trockenbruchfestigkeit, sowie der Kantenbruchfestigkeit erzielt. Die Ausbildung adhäsiver Bindungskräfte zwischen den Rohstoffpartikeln ist die wichtigste Eigenschaft des Binders [17].

b) Verwendete Anlagentechnik: Sprühturm (Abb. 17)

- Sprühturm G´EA Mimor Mitec
- Zentralzerstäuber
- Zweistoffdüse
- 270 °C Turmtemperatur

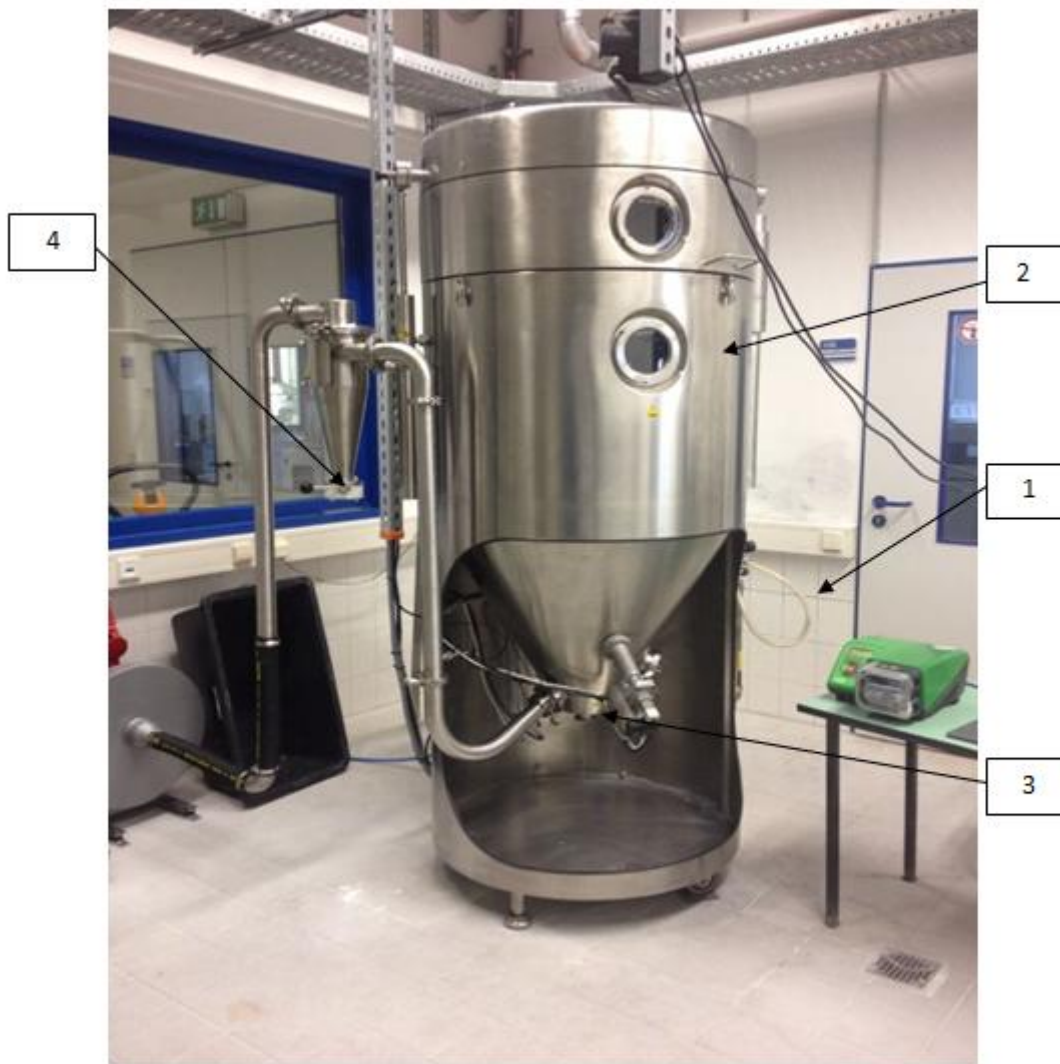


Abbildung 17 Sprühturm Fraunhofer IKTS ; (1) Schlauchsystem, (2) Sprühturm. (3) Auslauf für Granulat, (4) Auslauf Feinstaubanteil

c) Herstellung der Schlicker:

Schlicker Sprühgranulat 1

3038,42 g Titannitridpulver

6,08 g DOLAPIX CE 64

900,1 g Wasser (destilliert)

1. Wasser in Behälter einfüllen
2. Hinzugeben von CE 64
3. Pulver in Behälter einfüllen und mit dem Wasser vermischen
4. Behälter fest verschließen und auf Trommelgestell die Suspension vermischen
 - ➔ Trommelgestell 47 U/min
 - ➔ 4 h mischen

Schlicker Sprühgranulat 2

2065 g Titannitridpulver

4,13 g DOLAPIX CE 64

615,37 g Wasser

200 g OPTAPIX AC 95

1. Wasser in Behälter einfüllen
2. Hinzugeben von CE 64 und AC 95
3. Pulver in Behälter einfüllen und mit dem Wasser vermischen
4. Behälter fest verschließen und auf Trommelgestell die Suspension vermischen
 - ➔ Trommelgestell 47 U/min
 - ➔ 4h mischen

Bei beiden Schlickeransätzen war eine gut förderfähige Suspension mit leichter Sedimentation am Boden des Behälters festzustellen. Durch gezielten Einsatz von Mahlkugeln konnte diese Sedimentation verringert und eine optimale Durchmischung der Komponenten gewährleistet werden. Durch die Beimischung des Bindemittels OPTAPIX AC 95 bei Schlicker 2 bildete sich ein öliger Film auf der Flüssigkeitsoberfläche heraus.

Durchführung der Sprühgranulation

Die Sprühgranulierung lief folgendermaßen ab:

Der hergestellte Schlicker wurde in einen zylindrischen Vorlagebehälter gefüllt und durch ein Schlauchsystem (1) mittels einer Zweistoffdüse in den Sprühturm (2) eingespritzt und zerstäubt. Durch die im Sprühturm erzeugte Wärme wurden die eingeblasenen Schlickertropfen sofort getrocknet und bildeten Granulate. Das entstandene Granulat fiel zu Boden und wurde durch einen Auslauf (3) durch einen Zyklonabscheider aus der Abluft des Sprühturms abgeschieden (4). Währenddessen wurde der Feinstaubanteil (zu kleine Granulate oder Bruchstücke zerstäubter Granulate) in einen separaten Auslauf vom entstandenen Granulat abgetrennt.

Im Ergebnis der beiden Sprühgranulierungen wurden zwei gänzlich unterschiedliche Granulate erzeugt. Bei dem bindemittelfreien Sprühgranulat 1 zeigte sich kaum eine Veränderung des „Granulates“ zum Ausgangszustand des Pulvers. Nur sporadisch waren kleinere Zusammenschlüsse von Partikeln zu erkennen. Zu sehen ist dies in der folgenden Abbildung 18. In der Grafik kann man die markierten Partikel 1 und 2 erkennen, wo eine annähernde Granulatform erkennbar ist. Der Rest der Probe besteht, wie das Ausgangspulver im Lieferzustand, aus groben Einzelpartikeln mit anhaftendem Feinstaubanteil.

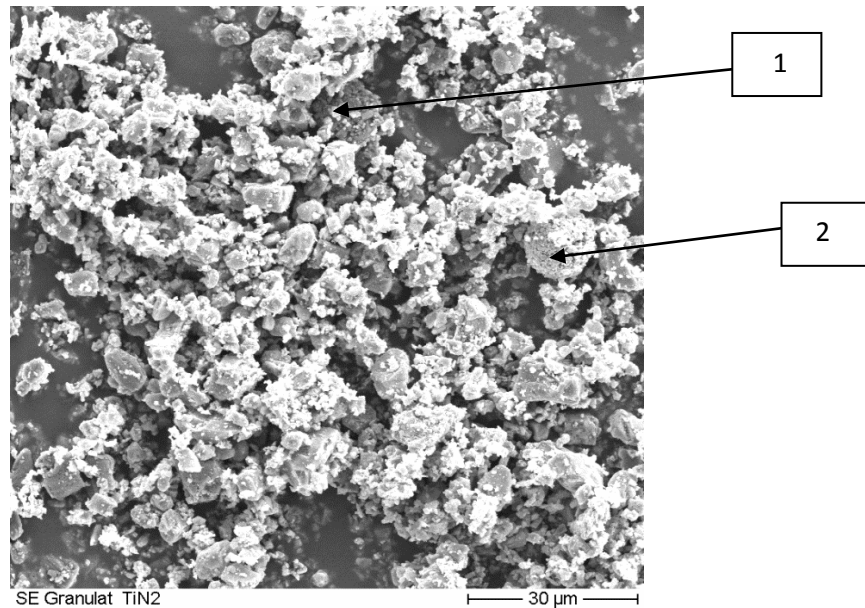


Abbildung 18 Elektronenmikroskopische Aufnahme des Sprühgranulats 1 - ohne Binder (Maßstab: 30µm)

Im Vergleich dazu zeigt die Abb. 19 das bindemittelhaltige Granulat, welches eine typische Sprühgranulatform aufweist. Durch das Additiv OPTAPIX AC 95 entstand eine runde Hohlkugelform, welche jedoch eine Varianz in Größe und Struktur aufwies. Durch eine Optimierung des Schlickers und der Sprühgranulierung konnte eine Verbesserung des Granulates erreicht werden, sodass eine gleichmäßige Korngröße zwischen 22µm und 45 µm für den Beschichtungsversuch verwendet werden konnte. In dieser Abbildung ist die gute Haftung der einzelnen Titannitridpartikel aneinander zu erkennen. Die Feinstaubpartikel wurden entweder mit in das Granulat eingebunden oder wurden durch den Zyklonabscheider entfernt, sodass das reine Titannitridgranulat für das APS verwendet werden konnte.

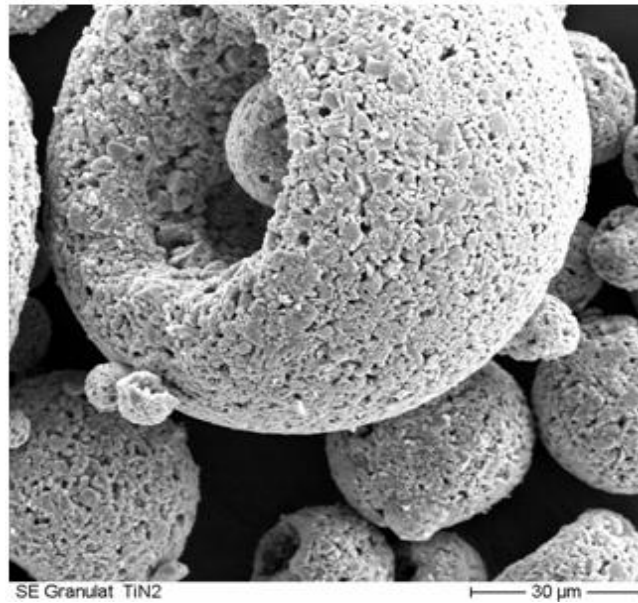


Abbildung 19 Elektronenmikroskopische Aufnahme des Sprühgranulats 2 – mit Binder (Maßstab: 30µm)

Die Analyse der Partikelgrößenverteilung zeigt, dass bei dem Sprühgranulat ohne Bindemittel eine Korngröße von $x_{50} = 3,07 \mu\text{m}$ und $x_{90} = 7,93 \mu\text{m}$ erreicht werden kann. Abgebildet im Anhang A 3 ist die entstandene Verteilungskurve. Im Anhang A 4 ist die Verteilungskurve des Sprühgranulates Titannitrid mit Bindemittel dargestellt. Durch den Einsatz von Bindemittel, entstand eine deutlich höhere Korngröße im Vergleich zu dem Pulver ohne Bindemittel. Eine Korngröße von $x_{50} = 59,50 \mu\text{m}$ und $x_{90} = 119,38 \mu\text{m}$ wurde gemessen. Da diese Kornfraktion die optimale Größe von 22-65 μm überstieg, ist mit einer Varianz der Schichtdicke und Schichtstruktur zu rechnen, da zu große Partikel schlechter bzw. nicht komplett aufgeschmolzen werden konnten und somit keine optimale Schichtentwicklung gewährleisten.

Ein Rieselfähigkeitsversuch des entstandenen Pulvers aus dem ersten Sprühversuch und dem entstandenen Sprühgranulat aus dem Sprühversuch mit Binder zeigte, dass das Pulver aus dem ersten Sprühversuch ebenso schlechte Fördereigenschaft besaß wie das Ausgangspulver im Lieferzustand. Eine Verstopfung der Pulveraustrittsdüse des Förderturmes war zu verzeichnen, sodass dieses Pulver für die Beschichtungsversuche nicht geeignet war. Auf einen Beschichtungsversuch wurde deshalb verzichtet.

Das Titannitridgranulat aus dem zweiten Sprühversuch besaß eine sehr gute Rieselfähigkeit. Eine Zuschaltung der Rühreinheit in der Fördereinheit war durch die sehr gute Rieselfähigkeit nicht notwendig, sodass auch kein Abrieb der einzelnen Partikel untereinander und mit der Rühreinheit entstehen konnte. Aufgrund der sehr guten Rieselfähigkeit, wurde dieses Granulat für den Beschichtungsversuch verwendet. Tabelle 4 liefert eine Übersicht der Ergebnisse beider Sprühgranulierungsversuche.

Tabelle 4 Überblick über die Sprühgranulierungsversuche

Sprühversuch	Binder	Morphologie	Rieselfähigkeit	Korngröße in μm
1	ohne Bindemittel	splittrig, nur sporadisch kugelförmige Fragmente, hoher Feinstaubanteil	sehr schlecht	$x_{50} = 3,07$ $x_{90} = 7,93$
2	OPTAPIX AC 95	runde Hohlkugelform, kein Feinstaubanteil	sehr gut	$x_{50} = 59,50$ $x_{90} = 119,38$

5.4 Thermische Spritzversuche

5.4.1 Versuchsaufbau und Anlagentechnik

Für das atmosphärische Plasmaspritzen benötigt man eine Plasmaspritzpistole (Plasmatron) mit einer stabförmigen Kathode aus Wolfram und einer ringförmige Anode, sowie Anschlüsse für Kühlwasser und Schutzgas, einer Hochleistungsstromquelle für die Hochfrequenzzündung, einem Pulverförderer und einem Wärmetauscher. Die Kabine, in der die Bauteile beschichtet werden, ist, um den Menschen vor gesundheitlichen Gefährdungen zu schützen, mit Absaug- und Schallschutzvorrichtungen ausgestattet. Die Parametereinstellungen wie Stromstärke, Plasmagasdurchflussmenge, Mischverhältnis der Gase, zu spritzende Übergänge usw. werden manuell oder automatisch an der Steuerung der Anlage über eine Einstellmaske eingestellt. Die Pulverfördermenge (in RPM angegeben) wird direkt am Pulverfördergerät eingestellt und reguliert die zu fördernde Pulvermenge.

Die zu beschichtenden Substrate wurden aus 14x22x2 mm großen Edelstahlplättchen realisiert.

Für die Beschichtungsversuche wurde eine spezielle Halterung der Substrate konstruiert und gefertigt. Diese Substrathalterungen wurden auf einer rotierenden Vorrichtung befestigt, wodurch eine Taktung ermöglicht werden konnte. Mit diesem Versuchsaufbau kann jede Substrathalterung samt der darauf montierten Substrate mit jeweils einem Parameter bearbeitet werden. Zwischen den einzelnen Substrathalterungen wurde je ein Slot freigelassen, sodass die benachbarten Halterungen nicht durch umherfliegende, aufgeschmolzene Partikel beschichtet wurden und somit das Ergebnis verfälschten. In der Abbildung 19 ist dieser Versuchsaufbau gut erkennbar. In der Mitte der Abbildung sind die befestigten Substrathalterungen (1) und am rechten Bildrand das Plasmatron (2) zu erkennen. Verwendet wurde dieser Versuchsaufbau bei Versuch 1, wobei die Substratkühlung durch eingeblasene Luft realisiert wurde.

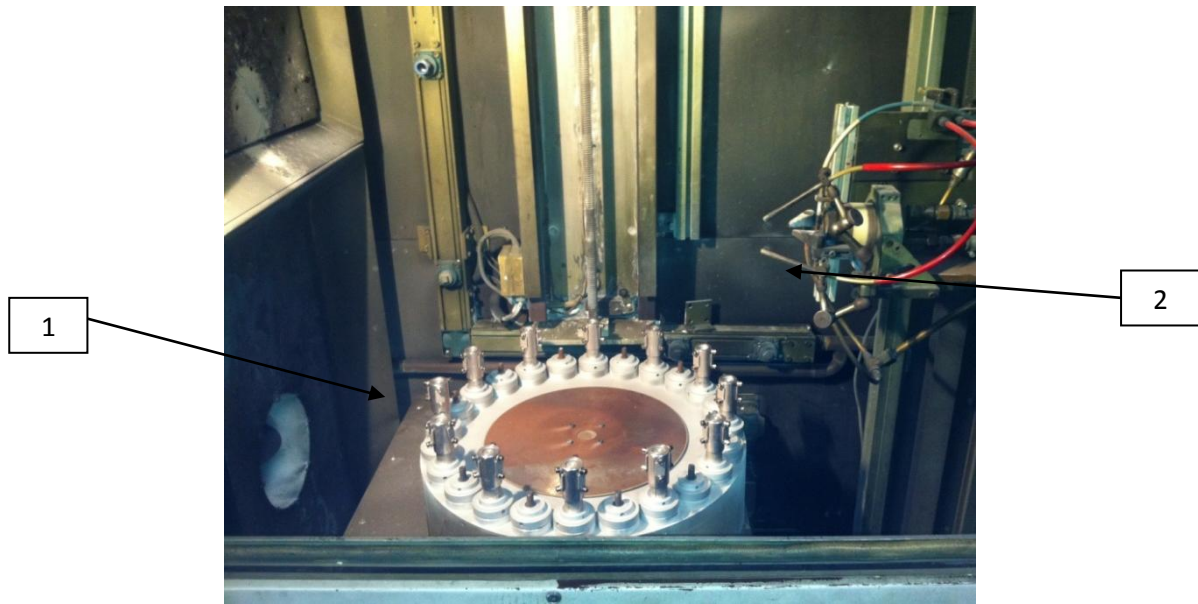


Abbildung 20 Versuchsaufbau Versuch 1; (1) Substrathalterung, (2) Plasmatron

Bei Versuch 2 wurden veränderte Versuchsparameter verwendet und das Substrat durch reinen Stickstoff gekühlt. Dabei sollte überprüft werden, ob durch die Kühlung und Verwendung des Stickstoffs die Ausbildung einer reinen Titannitridschicht begünstigt wird oder ob sich durch Reaktionen mit den Umgebungsgasen Mischphasen in dem Gefüge ausbilden würden. Im Versuch 3 wurde eine neu entwickelte Konstruktion verbaut. Zu sehen ist diese Vorrichtung in der Abbildung 21.

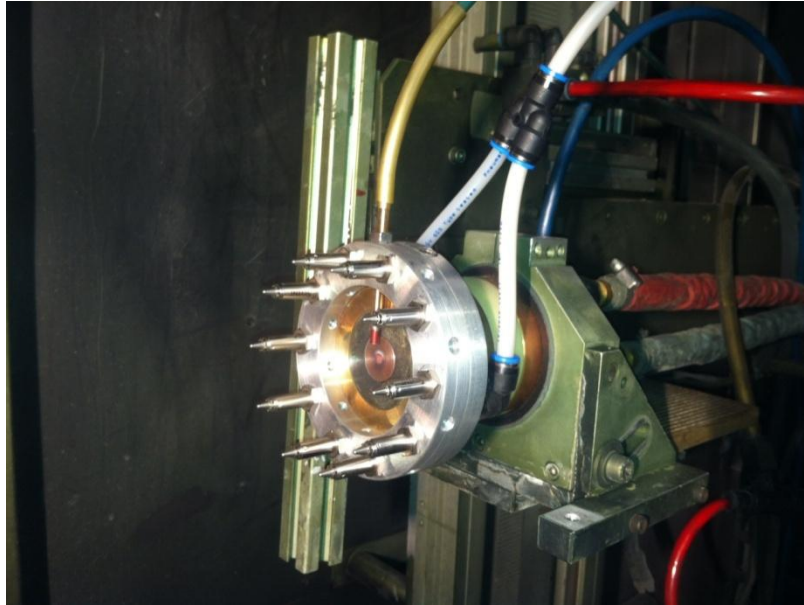


Abbildung 21 Versuchsaufbau Versuch 3

Ziel dieser Vorrichtung war es, einen Schutzgasmantel um den Plasmastrahl, den Bereich in dem das Beschichtungsmaterial aufgeschmolzen wird und dem zu beschichtenden Substrat zu bilden. Dies sollte eine Reaktion der aufgeschmolzenen Partikel mit den Umgebungsgasen verhindern und die Ausbildung einer phasenreinen Schicht begünstigen. Bei Versuch 2 und 3 wurden dieselben Versuchsparameter verwendet, um zu vergleichen, ob ein markanter Unterschied in punkto Schichtdicke, Schichtstruktur oder Ausbildung von Mischphasen aufgrund der unterschiedlichen Umgebungsverhältnisse zu erkennen war.

In folgender Abbildung 22 ist das Bedienpult der Beschichtungsanlage mit den verschiedenen Einstellmöglichkeiten abgebildet. In diesem Programm wurden die verschiedenen Versuchsparameter voreingestellt.

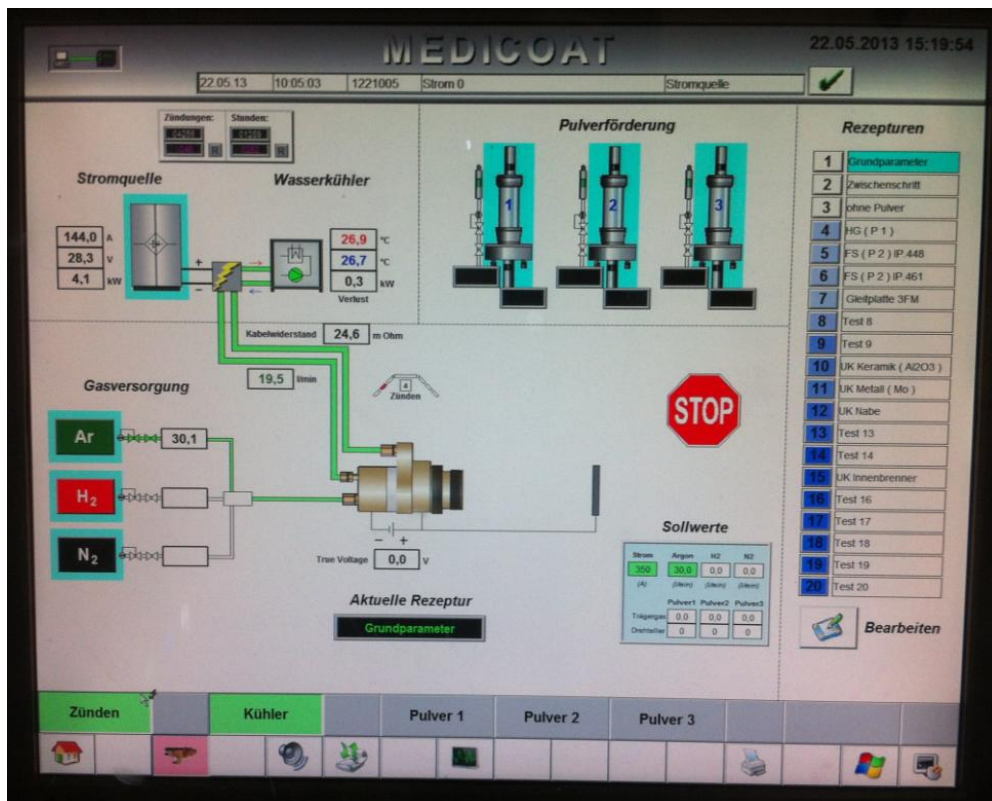


Abbildung 22 Bedienerpult – MEDICOAT

5.4.2 Versuchsparameter

Für die Versuchsreihen wurden verschiedene Versuchsparameter erstellt und tabellarisch zusammengefasst, um das Schmelzverhalten und die erzeugten Schichten der hergestellten Granulate zu beurteilen.

Im Versuch 1 wurden die Granulate, welche mit der MTI-Mischeinheit hergestellt wurden, aus Aluminiumnitrid, Siliziumnitrid und Titannitrid mittels APS auf die Substrate gespritzt. In folgender Tabelle 5 sind die Versuchsparameter für den Versuch V1 dargestellt.

Tabelle 5 Versuchsparameter Versuch 1 Siliziumnitrid-, Aluminiumnitrid- und Titannitridgranulat – MIT-Mischeinheit

Parameter	Arbeitsabstand [mm]	Stromstärke [A]	Stickstoff [l/min]	Förderrate [RPM]
1	100	420	33,3	5
2	100	400	33,3	5
3	100	380	33,3	5
4	100	360	33,3	5
5	100	450	33,3	5
6	100	360	40	5
7	100	380	40	5
8	100	400	40	5
9	100	420	40	5
10	100	450	40	5

In Tabelle 6 wurden die Versuchsparameter für die Versuche 2 und 3 (ohne Schutzgasring - V2 und mit Schutzgasring – V3) zusammengefasst, da hierbei dieselben Parameter verwendet wurden. In diesen Versuchen kam nur das sprühgranulierte, bindemittelhaltige Titannitridgranulat zum Einsatz, da das Sprühgranulat ohne Bindemittel für einen Spritzversuch ungeeignet war.

Tabelle 6 Versuchsparameter Versuch 2+3 Titannitridsprühgranulat

Parameter	Arbeitsabstand [mm]	Stromstärke [A]	Stickstoff [l/min]	Wasserstoff [l/min]	Förderrate [RPM]
1	100	450	33	-	5
2	120	450	33	-	5
3	140	450	33	-	5
4	120	450	33	3	5
5	120	450	33	5	5
6	120	450	33	7	5
7	120	430	33	5	5
8	120	400	33	5	5
9	120	470	33	5	5

5.4.3 Versuchsdurchführung und Beobachtungen

Versuchsdurchführung V1

Im Ergebnis der Versuche unter 5.3.1 wurde vermutet, dass bei den Granulaten, welche mit der MTI Mischeinheit hergestellt wurden, durch die zu große Kornfraktion und die eher negative Kornmorphologie eine schlechte Aufschmelzung zu erwarten ist und sich daraus keine optimale Funktionsschicht ausbilden kann. In dem Versuch V1 wurden alle Probenkörper auf dem runden Taktisch montiert und alle Parameter nacheinander abgefahren. Während der Versuchsdurchführung war zu beobachten, dass die großen Partikel aller Granulate nicht aufgeschmolzen werden konnten und sich ein breiter und ungebündelter Spritzstrahl ausbildete. Dadurch wurden auch benachbarte Probenkörper teilweise mit bespritzt, was eine Verfälschung der Messergebnisse zur Folge hatte. Nach Beendigung des Spritzvorganges kühlten die Proben auf Raumtemperatur ab. Durch Wischen über die Probenoberfläche konnten nicht haftende Partikel problemlos gelöst werden, was auf eine sehr schlechte bis gar keine Haftung der Funktionsschicht auf dem Substrat schließen ließ. Im Kapitel 6 werden auf die im V1 entstandenen Schichten beschrieben.

Versuchsdurchführung V2 + V3

In den Versuchen V2 und V3 wurde ein gezieltes Augenmerk auf das Material Titannitrid gelegt. Aufgrund der sehr guten Kornmorphologie und der guten Kornfraktion war mit einer deutlichen Verbesserung des Spritzvorganges und einer verbesserten Schichtstruktur zu rechnen. Wie im Versuch V1, wurden auch in den Versuchen 2 und 3 alle Probenhalterungen samt Proben auf dem rotierenden Gestell montiert und alle Parameter hintereinander abgefahren. In diesen beiden Versuchen wurden jeweils die gleichen Parameter genutzt, welche in Tabelle 6 dokumentiert wurden. Durch das feine Sprühgranulat und die Stickstoffkühlung konnte in beiden Versuchen ein feiner und gebündelter Strahl erzeugt werden, wodurch keine umliegenden Proben von umherfliegenden Partikeln bespritzt

wurden. Der Einsatz des Schutzgasringes hatte keinen Einfluss auf den sich ausbildenden Spritzstrahl. Nach Beendigung des Spritzvorganges kühlten die Proben ab und es konnte auf jeder Probe eine deutliche Schichtbildung verzeichnet werden. Bei der Wischprobe wurden keine Partikel von der Probenoberfläche abgelöst, was auf eine sehr gute Haftung am Substrat hinweist. Im Kapitel 6 wird näher auf die Analyse der entstandenen Schichten eingegangen.

5.5 Analyseverfahren und verwendete Anlagentechnik

a) Untersuchungen der Granulate bezüglich Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung

Zur Untersuchung der hergestellten Granulate im Bezug auf die Partikelgröße und die Partikelgrößenverteilung wurde das HELOS BR System (Helium-Neon Laser Optisches System) verwendet (Abb. 23). Dieses System bietet durch ein optisches Laser-Detektor-System eine qualitative Analyse der entstandenen Pulver und Granulate und kann ebenfalls zur Analyse von Suspensionen verwendet werden. Entscheidend für eine qualitative Analyse ist die optimale Einstellung des Arbeitsdruckes, mit dem das zu analysierende Material durch das optische System geblasen wird. Dieser Arbeitsdruck hängt maßgeblich von dem zu prüfenden Material ab.

Einstellwerte: Brennweite R4 (1,8 – 350 µm) bei Granulat 1 - MTI

 Brennweite R1 (0,18 – 35 µm) bei Granulat 2 – Sprühgranulat

 Arbeitsdruck jeweils 1 bar (muss je nach Material und Körnung eingestellt werden)



Abbildung 23 HELOS BR System

b) Untersuchungen der Metallographie am Querschliff der Proben

Vermessung der entstandenen Funktionsschicht mittels Auflichtmikroskop

Zur Analyse der beschichteten Substrate mussten diese vorpräpariert und vorbehandelt werden. Jede einzelne Probe wurde getrennt, in einem 2 Komponentenharz eingebettet und die dadurch entstandene Oberfläche wurde mehrfach geschliffen und poliert. Verwendet wurde das Auflichtmikroskop Axiovert 200 M der Firma Zeiss.

Die aufgespritzten Funktionsschichten wurden mit Hilfe des Auflichtmikroskops vermessen und die gewonnenen Werte in den Tabellen 7-12 dokumentiert, welche im Kapitel 6 aufgeführt werden.

Rasterelektronenmikroskop

Die zu analysierende Probenoberfläche wird mit einem gebündelten Elektronenstrahl bestrahlt. Reflektierend treten sowohl Sekundärelektronen (SE) aus, welche Rückschlüsse auf die Topographie ermöglichen, als auch Rückstreuielektronen (ASB), welche Einblicke in den Materialkontrast gewähren. Die SE und ASB werden von geeigneten Detektoren erfasst und ausgewertet, wodurch Aufnahmen entstehen, an denen man gezielte Aussagen über Schichtstruktur und Schichtzusammensetzung treffen kann. Verwendete Anlagentechnik war das Zeiss-Gerät ULTRA 55 Plus und die dazugehörige EDAX Genesis Software. Durch diese Analyse konnten qualitative Aussagen über die Korrelation zwischen der Variation der Verfahrensparameter und den dadurch entstandenen Schichtcharakteristiken getroffen werden. Die Oberflächen der Proben wurden für diese Untersuchungen mit Kohlenstoff bedampft.

XRD-Analyse

Die erstellte XRD (X-Ray Diffraction Analysis) - Analyse sollte gezielt Aufschluss über die Phasenzusammensetzung der gespritzten Funktionsschichten liefern. Schon in der Vorbereitung zu den Versuchen wurde dieses Verfahren angewendet, um die Phasenzusammensetzung des Sprühgranulates zu prüfen (Kapitel 5.3.2). Bei der XRD-Analyse handelt es sich um ein zerstörungsfreies Röntgenbeugungsverfahren, wobei die Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt wird. Die Beugung der Strahlen wird am Kristallgitter der Probe gemessen, indem das Bragg- Brentano-Gesetz verwendet wird. Verwendet wurde ein BRUKER AXS System Typ D8 Advance mit folgenden Parametern

Strahldurchmesser: - 2 mm

Winkelbereich: - Beginn 20 ° Theta

- Ende 80 ° Theta

Schrittweite: - 0,002 °

Schrittdauer: - 3 s

c) optische Bewertung der Porosität der entstandenen Schichten

Die Bewertung der Porosität der erzeugten Schichten ist wichtig, um Aussagen über mögliche mechanische Eigenschaften der gespritzten Schichten treffen zu können. Durch die Porosität wird das Verhältnis des Volumens der Hohlräume, Lunker und Poren zum Gesamtvolumen der Probe angegeben. Zur Auswertung ist ein Schliffbild notwendig. Für die optische Bewertung der Porosität, kann jeweils nur ein Ausschnitt der Probe analysiert werden. Da der Prüfer der Proben bestimmt, welcher Bereich geprüft wird und es in der Form der Poren starke Abweichungen gibt, ist die Porositätsbewertung sehr subjektiv. Daher wurde in der folgenden Auswertung nur mit „gut“, „mittel“ und „schlecht“ bewertet. Die metallographische Bearbeitung hatte, durch die möglicherweise entstandener Kratzer und Riefen in der Probenoberfläche und mögliches Herausbrechen einzelner Partikel, neben der Subjektivität großen Einfluss auf die Auswertung der Schichten.

6 Auswertung der experimentellen Untersuchungen und Fazit

Versuch 1

Ziel war es im Versuch 1, die Granulate, welche durch die MTI Mischeinheit hergestellt wurden, auf die Edelstahlsubstrate zu spritzen. In der Vorbetrachtung zu dem Versuch V1 wurde postuliert, dass durch die schlechte Morphologie und Kornfraktion der Granulate der Spritzprozess negativ beeinflusst wird und es zu einer schlechten bis gar keiner Schichtbildung führen wird. Mit Hilfe der folgenden Abbildungen werden die Ergebnisse der gespritzten Zusatzwerkstoffe auf den Substraten dargestellt. Es wurden jeweils Proben gewählt, welche mit dem Parameter 5 bearbeitet wurden.

In den Abbildungen 24 und 25 ist eine Probe zu erkennen, in der das MTI-Aluminiumnitridgranulat verwendet wurde, wobei 2 verschiedene Punkte auf der Substratoberfläche unter dem Rasterelektronenmikroskop betrachtet wurden. Die 2 abgebildeten Bereiche weisen deutliche Unterschiede auf. Während das Bild 24 eine Anhäufung von geschmolzenen und teilweise geschmolzenen Partikeln zeigt, sind dagegen in Bild 25 keine Partikelanlagerungen auf der Substratoberfläche zu erkennen. Wie bereits unter 5.4.3 beschrieben, zeigten auch die aufgebrachten Schichtpartikel keine feste Haftung zum Untergrund.

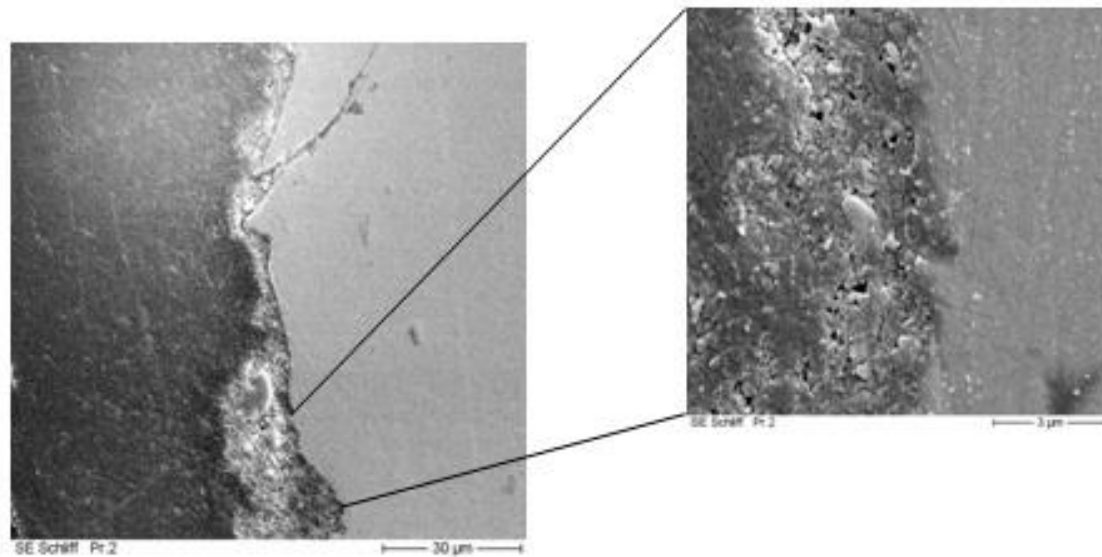


Abbildung 24 REM Untersuchung Schichtbildung Aluminiumnitrid MTI (Maßstab: linke Grafik 30 µm, rechte Grafik 3 µm)

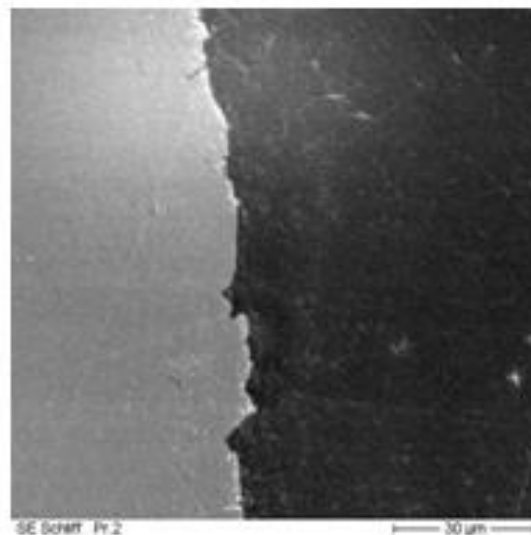


Abbildung 25 REM Untersuchung Schichtbildung Aluminiumnitrid MTI (Maßstab: 30 µm)

In Abbildung 26 ist die Probe zu erkennen, welche mit Siliziumnitridgranulat beschichtet wurde. Auf der linken Grafik ist die Substratoberfläche zu sehen, an der sich keine Partikel des Beschichtungsmaterials an der Oberfläche angehaftet haben. Auf der rechten Grafik ist die Oberfläche mit kleineren Partikeln überzogen. Dies können Feinstaubpartikel oder Präparationsrückstände sein.

Auch hier handelt es sich nicht um eine haftende Funktionsschicht, da keine feste Verbindung der Siliziumnitridpartikel mit dem Substrat vorhanden ist. Auch hier ist die fehlende Funktionsschicht auf die schlechte Granulatstruktur zurückzuführen.

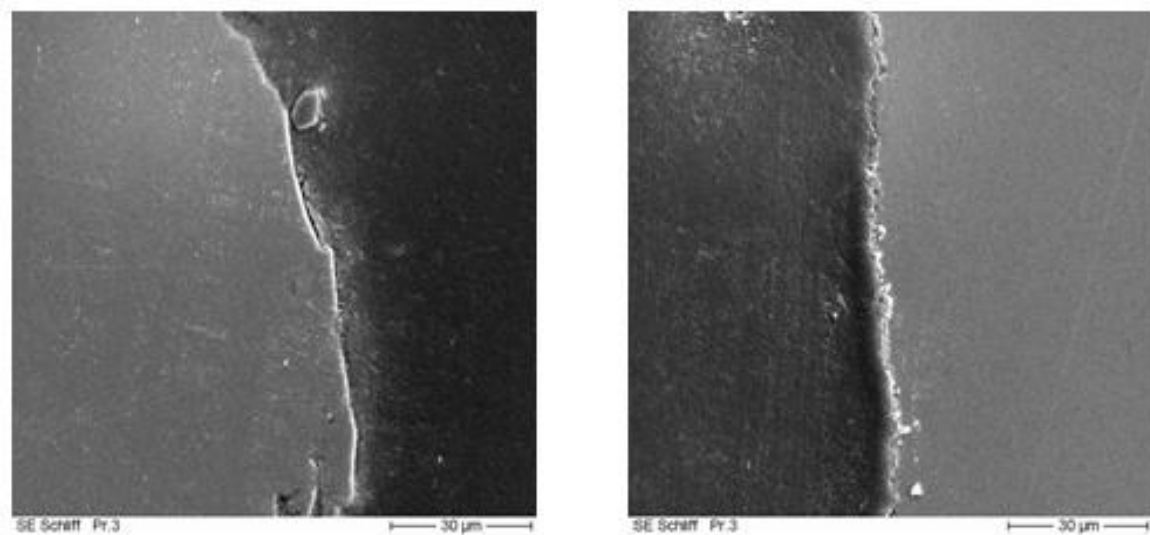


Abbildung 26 REM Untersuchung Schichtbildung Siliziumnitrid MTI (Maßstab: beide Grafiken 30 µm)

In Abbildung 27 ist die mit Titannitrid bespritzte Probe zu sehen. Auf der linken Grafik sind sporadisch große Anlagerungen am Substrat zu erkennen. In der rechten Grafik ist eine solche Anlagerung vergrößert dargestellt. Zu sehen sind große, teilweise aufgeschmolzene Partikel, welche sich an das Substrat angehaftet haben. Neben den geschmolzenen sind auch nicht geschmolzene Partikel zu erkennen, welche keine feste Phase gebildet haben. Dieses Spritzergebnis ist, wie bei allen 3 Materialien auf die schlechte Granulatstruktur zurückzuführen.

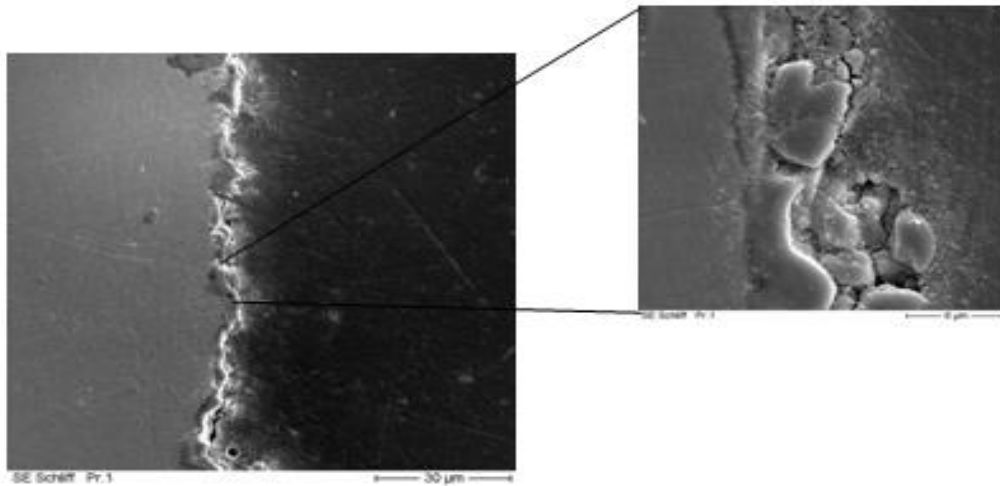


Abbildung 27 REM Untersuchung Schichtbildung Titannitrid MTI (Maßstab: linke Grafik 30 µm, rechte Grafik 3 µm)

Fazit Versuch 1

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die Granulate von Versuch 1 nicht für das APS eignen. Durch die schlechte Morphologie und die Größe der Partikel, können diese sehr schlecht bis gar keine schmelzflüssige Phase bilden, wodurch keine gute Haftung auf dem Substrat erreicht wurde. Dadurch ist die Bildung einer haftenden Funktionsschicht nicht möglich. Es muss festgestellt werden, dass die verwendete Granulierteknik (MTI-Mischer) für die Herstellung spritzfähiger Granulate nicht geeignet ist. Durch verbesserte Granulierteknik und/oder Einsatz anderer Bindemittel kann versucht werden, eine bessere Kornmorphologie zu erzeugen.

Versuch 2 und 3

In den Versuchen 2 und 3 wurde mit dem bindemittelhaltigen Sprühgranulat aus Titannitrid gearbeitet. Im Vergleich zu Versuch 1 ist bei den Versuchen 2 und 3 eine quantitative Aussage im Bezug auf die Schichtdicke möglich. In den folgenden Tabellen 7-12 sind die gemessenen Schichtdicken ersichtlich. Anhand dieser Tabellen und der lichtmikroskopischen Aufnahmen wurden Proben ausgewählt, welche durch rasterelektronische und XRD-Analysen weiter untersucht wurden. Die beste und die schlechteste der gemessenen Schichtdicken der Versuche 2 und 3 wurden markiert.

Tabelle 7 Schichtdicken Versuch 2 - Parameter 1-3

Parameter	Probe	Schichtdicke in μm (10 Messpunkte)										$\bar{\varnothing}$ Schichtdicke in μm
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	1	205,43	195,07	185,3	202,84	190,28	182,72	175,74	168,77	197,07	215,79	191,01
	2	163,39	154,62	155,22	170,16	161,79	180,12	168,77	161,59	164,38	164,18	164,42
	3	194,07	173,75	179,73	178,73	155,61	172,35	162,19	157,21	179,13	176,54	172,93
2	4	106	103,81	99,63	85,08	96,64	107,79	110,76	106,4	110,18	109,79	103,6
	5	158,21	148,84	152,63	148,84	155,02	174,74	193,67	195,67	158,6	207,02	169,32
	6	107,99	107,2	110,78	102,41	107	107,2	87,67	115,57	91,85	103,81	104,1
3	7	165,38	153,22	154,42	169,36	134,1	167,77	177,33	196,66	219,22	184,91	172,2
	8	218,58	207,22	210,81	201,05	197,86	177,93	186,9	178,53	192,28	174,34	194,5
	9	180,52	168,37	153,82	165,58	142,07	167,18	160,6	144,47	165,38	163,19	161,1

Tabelle 8 Schichtdicken Versuch 2 - Parameter 4-6

Parameter	Probe	Schichtdicke in μm (10 Messpunkte)										$\bar{\varnothing}$ Schichtdicke in μm
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
4	10	237,73	236,24	243,71	253,18	263,65	266,64	296,54	311,46	284,58	314,48	270,8
	11	180,72	197,26	205,23	214,19	227,35	212,4	215,39	206,82	187,3	155,22	200,1
	12	171,75	198,25	216,39	202,04	198,85	193,07	188,29	177,13	213,4	208,6	196,8
5	13	208,81	209,01	208,42	201,44	183,31	185,7	191,08	195,27	217,98	175,54	197,7
	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	15	229,94	233,92	230,93	225,75	233,72	242,69	252,65	261,42	256,24	256,63	256,82
6	16	268,63	223,78	245,71	269,13	285,58	259,66	240,22	307,01	242,22	226,27	256,8
	17	151,83	138,48	153,02	156,41	143,26	152,63	160,99	155,02	169,04	158,21	151,9
	18	202,04	191,48	197,66	189,29	208,02	215,79	193,87	189,49	195,27	188,29	197,1

Tabelle 9 Schichtdicken Versuch 2 - Parameter 7-9

Parameter	Probe	Schichtdicke in μm (10 Messpunkte)										$\bar{\varnothing}$ Schichtdicke in μm
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
7	19	202,35	215,3	225,27	217,8	249,19	246,2	245,21	249,19	226,77	266,14	234,3
	20	217,98	220,77	201,84	195,07	210,41	183,71	203,43	214	203,64	203,24	205,4
	21	215,79	212,8	210,81	221,37	218,78	219,77	205,63	234,92	232,72	241,89	221,45
8	22	216,98	213,4	204,03	222,96	215,19	211,41	236,11	221,17	218,18	234,92	219,4
	23	311,99	248,2	293,05	326,44	352,36	328,44	315,98	338,9	355,35	366,81	323,7
	24	173,55	181,52	178,93	182,31	195,66	188,29	185,1	198,85	189,49	189,29	186,3
9	25	181,12	172,95	196,86	187,89	188,89	205,63	206,42	204,03	182,51	198,85	191,5
	26	216,98	235,91	239,5	232,53	215,99	217,58	233,92	245,88	242,09	242,69	232,3
	27	189,09	192,08	190,68	181,52	173,95	173,35	152,43	176,93	192,87	174,54	179,7

Tabelle 10 Schichtdicken Versuch 3 - Parameter 1-3

Parameter	Probe	Schichtdicke in μm (10 Messpunkte)										$\bar{\varnothing}$ Schichtdicke in μm
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	28	187,69	189,69	180,92	161,79	163,58	168,9	201,04	204,03	205,43	203,43	188,45
	29	159,98	190,38	218,79	235,24	165,47	234,74	115,63	202,35	227,76	233,25	198,4
	30	230,75	241,22	216,8	223,28	208,82	170,95	195,87	195,87	213,81	212,81	211,02
2	31	86,67	95,24	64,96	91,46	90,26	99,63	97,43	94,84	86,47	56,79	86,38
	32	107,99	100,62	106,6	98,63	100,22	107,79	107,4	97,23	102,81	95,84	102,41
	33	99,23	99,03	118,36	111,58	104,41	110,78	88,27	77,31	86,87	84,88	98,01
3	34	323,95	323,45	321,96	329,93	305,51	307,01	317,47	303,52	323,95	313,98	317,07
	35	294,55	280,59	276,61	253,68	288,57	263,65	283,58	271,62	298,04	285,08	279,6
	36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 11 Schichtdicken Versuch 3 - Parameter 4-6

Parameter	Probe	Schichtdicke in μm (10 Messpunkte)										$\bar{\varnothing}$ Schichtdicke in μm
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
4	37	310,99	285,58	306,51	310,5	299,53	271,62	302,02	287,07	266,14	269,13	290,91
	38	307,01	306,51	304,52	299,53	299,53	287,08	296,55	302,53	290,56	285,08	297,89
	39	304,02	288,07	298,04	338,9	331,43	331,43	284,58	276,61	347,38	306,51	310,7
5	40	148,24	132,9	176,14	150,83	150,04	153,42	151,83	147,25	154,82	165,18	153,6
	41	276,11	283,08	281,59	312,99	286,57	310	292,06	283,08	289,07	271,62	288,62
	42	153,02	144,06	154,42	153,42	151,83	151,63	145,05	161	157,64	154,42	152,65
6	43	224,95	221,77	214,79	199,85	191,88	206,22	233,12	221,37	224,16	227,94	216,61
	44	219,18	214	209,81	203,43	218,58	206,22	206,03	204,83	211,21	200,84	209,41
	45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 12 Schichtdicken Versuch 3 - Parameter 7-9

Parameter	Probe	Schichtdicke in μm (10 Messpunkte)										$\bar{\varnothing}$ Schichtdicke in μm
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
7	46	287,07	290,06	289,56	268,13	243,71	258,17	263,15	261,65	234,74	227,27	262,3
	47	280,09	286,07	297,54	301,53	277,1	279,6	289,07	300,03	330,93	313,49	295,55
	48	257,67	275,11	274,11	253,18	262,15	268,63	275,11	261,66	273,12	256,17	265,7
8	49	248,2	253,19	252,68	252,68	230,75	229,28	236,73	273,12	257,17	246,7	248,05
	50	246,7	247,2	252,19	271,12	280,59	229,76	230,75	255,67	242,72	262,15	251,89
	51	238,23	218,29	250,69	241,22	203,34	230,75	250,69	238,23	240,22	243,21	234,487
9	52	170,56	186,1	154,62	175,74	170,76	153,19	191,88	177,73	173,15	154,22	170,86
	53	192,08	216,99	205,43	180,52	186,3	194,67	202,04	171,76	203,44	202,44	195,57
	54	179,13	189,09	186,3	188,89	172,35	195,67	193,87	195,66	215,39	214,59	193,1

In Abb. 28 sind die Proben 1 und 28 zu erkennen. Beide Proben wurden mit dem Parameter 1 bearbeitet. Probe 1 im Versuch 2 und Probe 28 im Versuch 3 (mit Schutzgasmantel). Bei Probe 28 ist in der gesamten Schicht eine vermehrte Porenbildung zu erkennen, wobei kleinere Poren, aber auch Porenanhäufungen zu finden sind. Die Porosität der Probe 28 ist mit „mittel“ zu bewerten. Im Vergleich dazu ist die Probe 1 kompakter und besitzt nur lokal größere Porenansammlungen und vereinzelt kleinere Poren, wobei die Porosität dieser Probe mit „gut“ zu bewerten ist.

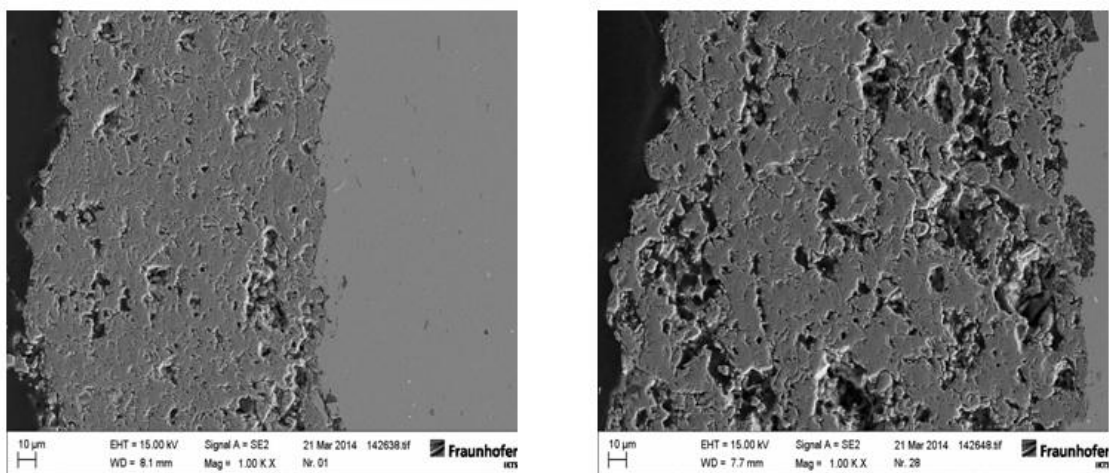


Abbildung 28 REM-Aufnahmen Probe 1 (links) und Probe 28 (rechts); (Maßstab: beide 10 µm)

In Abbildung 29 erfolgt eine Gegenüberstellung der Proben 15 und 42. Auch hier ist ein Trend zu erkennen, dass bei den Proben aus Versuch 3 (Abb. 29, rechte Darstellung) vermehrt größere Poren bzw. Porenansammlungen entstehen, wobei eine deutliche Verbesserung zu Probe 29 zu verzeichnen ist. Probe 15 ist bezüglich Porosität und Porenverteilung mit Probe 1 vergleichbar. Bei beiden Proben ist die Porosität mit „gut“ zu beurteilen.

In den beiden unteren Darstellungen sind die jeweiligen Materialkontraste der Proben 15 und 42 zu sehen. In keiner der beiden Aufnahmen ist eine klare lamellenartige Schichtstruktur zu erkennen. Beide Proben sind mit Mikrorissen und verschiedenen Phasen durchzogen, wobei sich helle und dunkle Phasen in der gesamten Schicht befinden. Durch eine gezielte EDX-Analyse sollten die Phasenbestandteile klassifiziert werden.

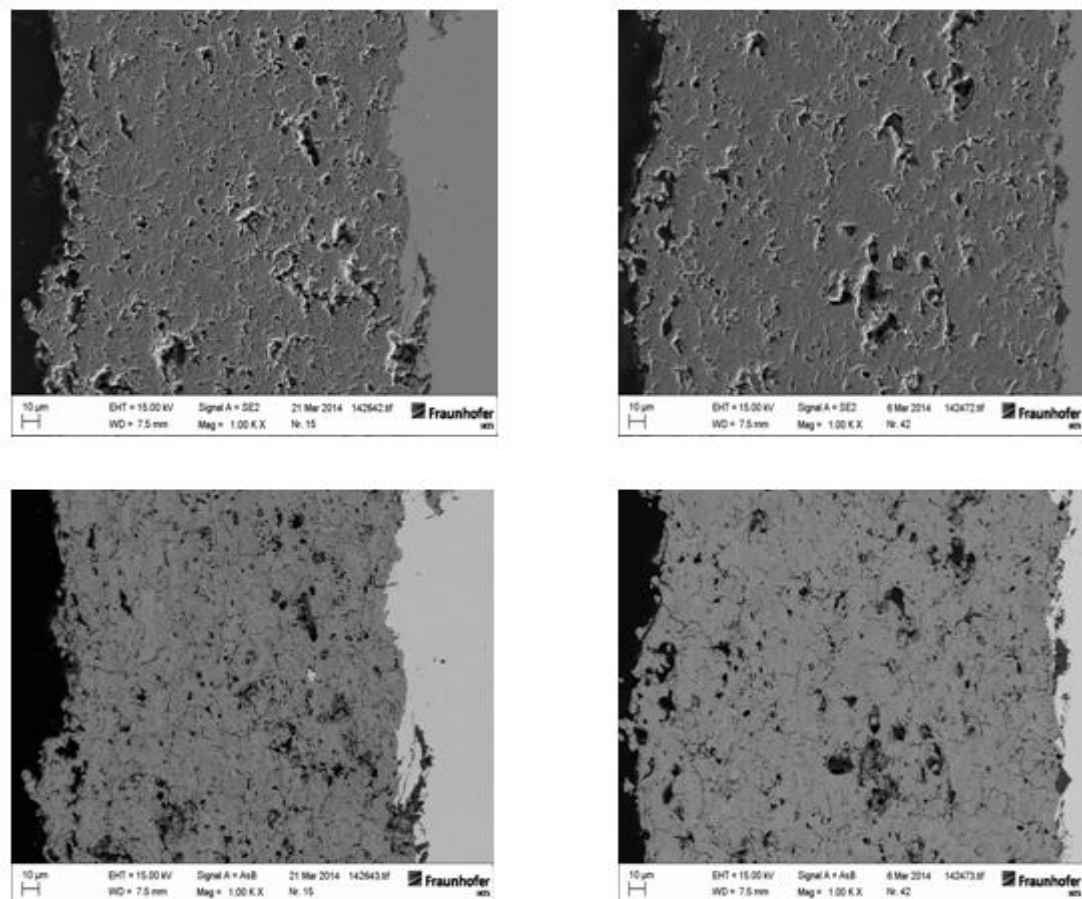


Abbildung 29 REM-Aufnahmen Probe 15 (links oben und unten); Probe 42 (rechts oben und unten); (Maßstab: alle Abbildungen 10 µm)

Mit der Abbildung 30 und den Tabellen 7-12 soll gezeigt werden, welch großen Einfluss die richtige Auswahl der Spritzparameter auf die Spritzergebnissen hat. Während bei Probe 31 (Abb. 30, linke Darstellung) eine sehr schlechte und poröse Spritzschicht zu erkennen ist, zeigt sich bei Probe 53 (Abb. 30, rechte Darstellung) eine rund 200 µm starke Schicht. Daher ist eine optimale Parametereinstellung entscheidend für die Qualität und Quantität der ausgebildeten Spritzschicht.

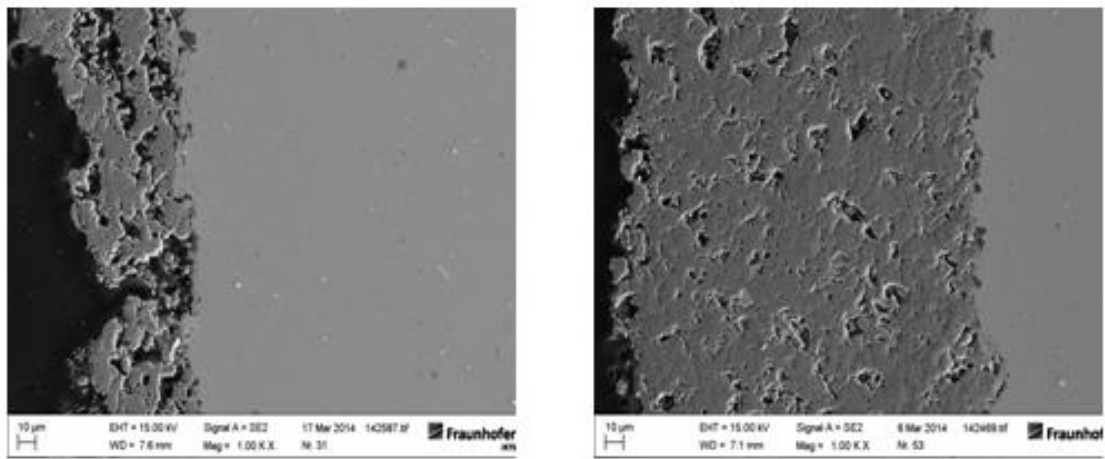


Abbildung 30 REM-Aufnahme Probe 31 und 53; (Maßstab: beide Abbildungen 10 µm)

Folgende Diagramme dokumentieren die EDX-Analysen der Probe 1 (Abb. 31) und der integralen Analyse zwischen den Proben 21, 25,51 und 53 (Abb. 31). In Abb. 31 werden die hellen (braune Kurve) und dunklen Phasen (rote Kurve) des Schichtgefüges der Probe 1 mit dem Titannitridnormal verglichen. In der hellen Phase ist der Peak des Titans nahezu deckungsgleich mit dem des Titannitridnormals, wobei in der dunklen Phase ein leichter Abfall des Peakausschlages zu verzeichnen ist. In der hellen Phase ist ein höherer Anteil an C als in der dunklen Phase zu erkennen. Der erhöhte Kohlenstoffwert ist auf die Probenpräparation mittels Kohlenstoffbedampfung zurückzuführen. Da im hellen Gefüge ein erhöhter Stickstoffanteil und ein geringerer Sauerstoffanteil zu finden ist, wird dort der größere Anteil an reinem Titannitrid erwartet. Im dunklen Gefüge ist ein kleinerer Peak im Bereich des Stickstoffs, dafür aber ein größerer Peak des Sauerstoffs zu erkennen, wodurch eine Verbindung aus Titannitrid, Titancarbid oder Titanoxid möglich ist. Da nur lokal gemessen wurde und viele verschiedene Phasen zu verzeichnen sind, kann angenommen werden, dass größtenteils nur Titannitrid im Gefüge vorhanden ist und sich im geringen Maß Phasen mit Anteilen aus Titannitrid, Titancarbid und Titanoxid ausgebildet haben.

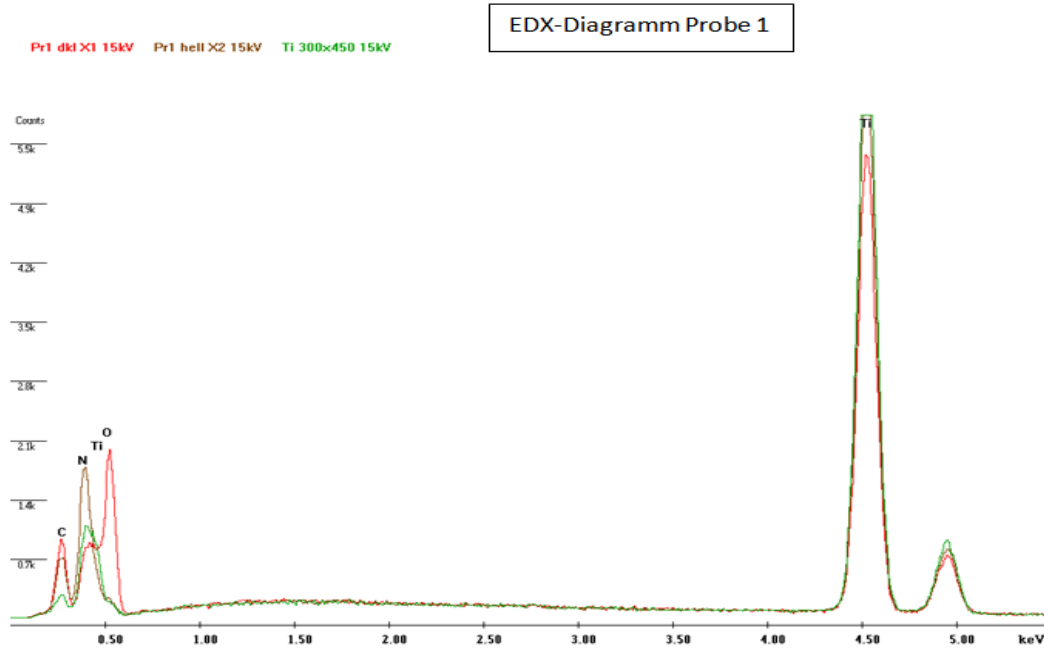


Abbildung 31 EDX-Diagramm Probe 1 Funktionsschicht auf Substrat

Da in den Proben der Versuche 2 und 3 jeweils verschiedene Phasen festgestellt wurden, sollte eine integrale Analyse durchgeführt werden, um zu prüfen, ob eine Sauerstoffreduktion in der Schicht von Versuch 2 zu Versuch 3 stattgefunden hat. Dabei konnte der Einfluss der neuen Konstruktion auf das Spritzergebnis beurteilt werden. Dazu wurden die Proben 21, 25, 51 und 53 analysiert. Bei jeder Probe wurden 2 Messungen mit einem Prüffeld von 170x400 μm durchgeführt. Im Diagramm der Abbildung 32 werden die Messwerte miteinander verglichen. Die rote Kurve beschreibt das Ergebnis der Proben 21 und 25 und die dunkle Kurve beschreibt die Proben 51 und 53. Da keine markanten Unterschiede zwischen den Proben und der jeweiligen Versuche zu erkennen sind, kann davon ausgegangen werden, dass der Einsatz des Schutzgasmantels bei Versuch 3 keinen nennenswerten Einfluss auf das Spritzergebnis hat.

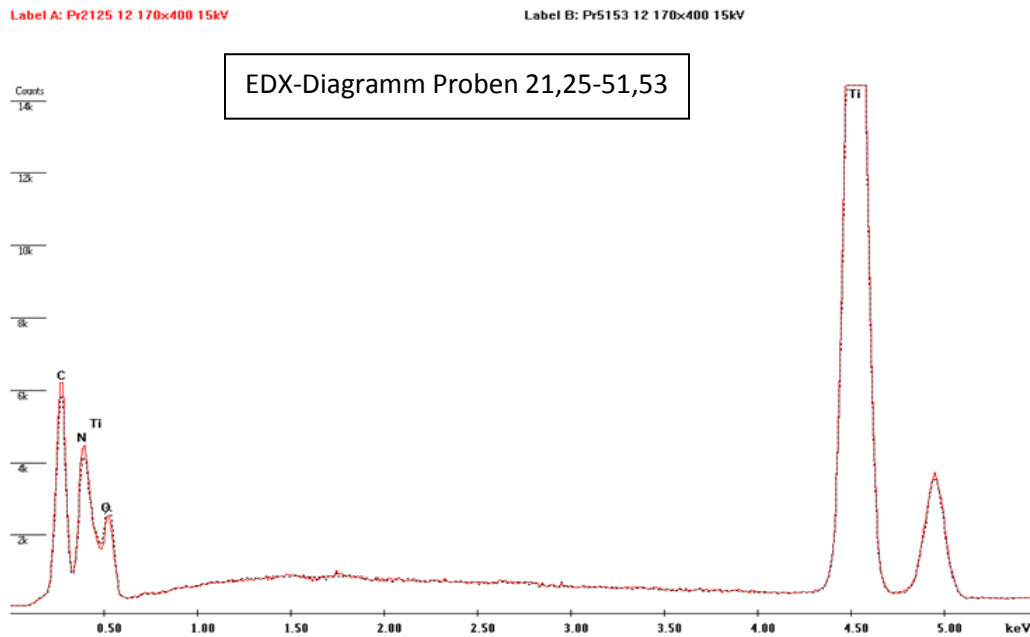


Abbildung 32 EDX-Diagramm Integrale Analyse der Proben 21, 25 und 51, 53 Funktionsschicht auf Substrat

In den Abbildungen 33 und 34 sind die XRD-Diagramme der gespritzten Schichten dargestellt. Wie zu erkennen ist, handelt es sich bei der gespritzten Schicht um Titannitrid. Zu sagen ist, dass die Verschiebung der Peaks auf die inneren Spannungen zurückzuführen sind, welche durch zu schnelle Abkühlung der Partikel entstanden. Die blaue Kurve beschreibt die Peaks der geprüften Schicht. Die roten Markierungen entsprechen dem Titannitridmineral Osbornite-(syn). Die hineingelegten Reflexe weichen leicht von den Peaks ab, was auf die ausgebildete Vorzugsrichtung der Kristallstruktur zurückzuführen ist.

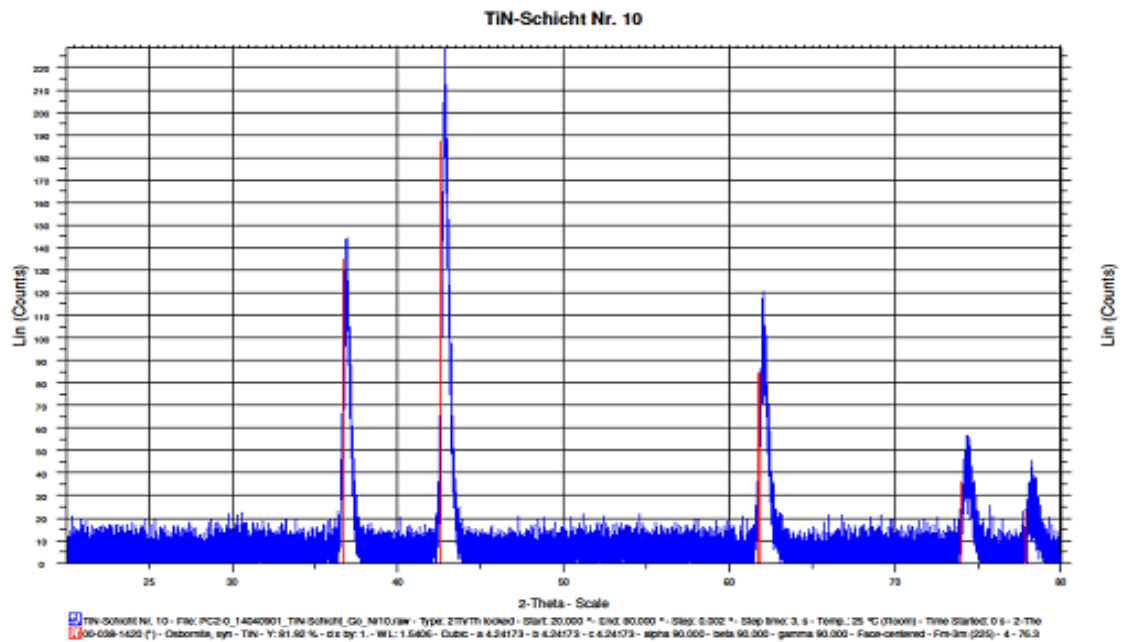


Abbildung 33 XRD-Diagramm Probe 10

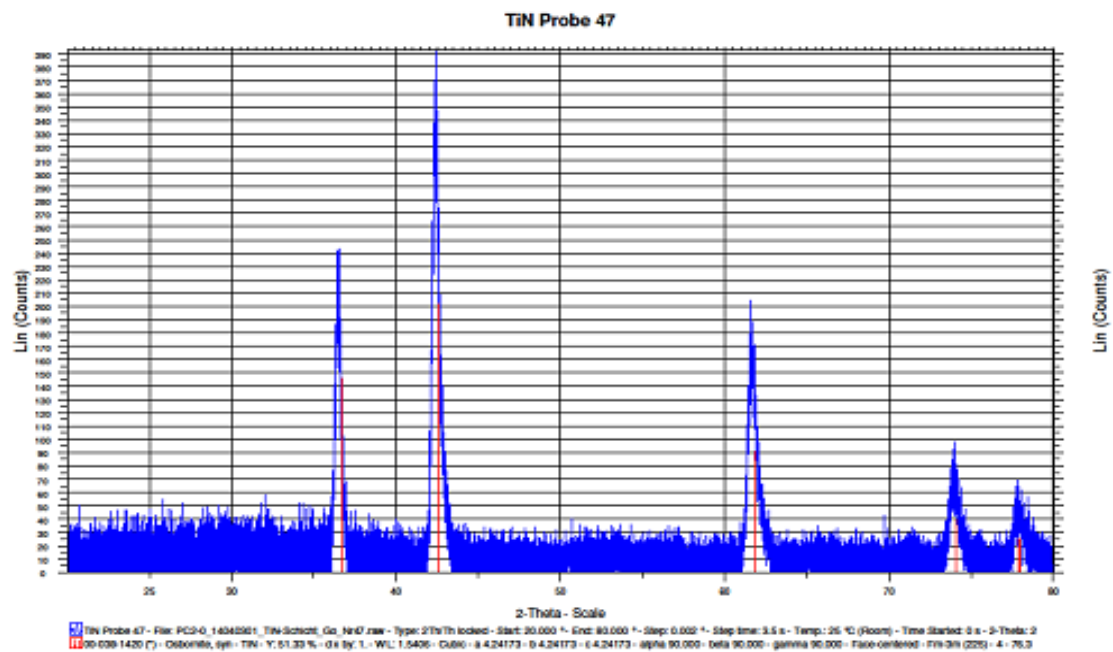


Abbildung 34 XRD-Diagramm Probe 47

Fazit der experimentellen Untersuchungen

Der Versuch 1 zeigte, dass man mit der MIT-Mischeinheit prinzipiell ein Granulat erzeugen kann. Jedoch war die Größe und Struktur des entstandenen Granulates nicht für eine permanente Förderung und zur Erzeugung einer haftenden Funktionsschicht geeignet. Das sprühgranulierte Granulat mit Bindemittel erwies sich als sehr gut förderfähig, wobei auch eine haftende Funktionsschicht ausgebildet wurde. Bei den Versuchen 2 und 3 konnte eine Titanitridschicht erzeugt werden. Aufgrund von Mischphasen in der Schicht, ist eine Verbesserung des Versuchsaufbaus zwingend notwendig, um eine reine Titanitridschicht herzustellen. Ebenfalls konnte beobachtet werden, dass die Variation der Parameter einen großen Einfluss auf das Spritzergebnis hatten. Um eine qualitativ hochwertigere Aussage über die Einflüsse der einzelnen Parameter treffen zu können, sind weitere Spritzversuche notwendig. In dieser Diplomarbeit sollte bewiesen werden, dass mit den hergestellten Granulaten eine Erzeugung haftender Nitridschichten prinzipiell möglich sind. Aus den Tabellen konnte entnommen werden, dass im Versuch 2 die beste Schichtdicke bei dem Parameter 8 (Probe 23) und die schlechteste Schichtdicke bei Parameter 2 (Probe 4) erzeugt wurde. Im Versuch 3 wurde die beste Schichtdicke bei dem Parameter 3 (Probe 34) und die schlechteste Schichtdicke bei dem Parameter 2 (Probe 31) erzeugt.

7 Zusammenfassung, Ausblick auf weitere Forschungen

In dieser Arbeit sollte erläutert werden, wie ein förderfähiges Nitridgranulat erzeugt werden kann, welches durch das thermische Plasmaspritzen zu einer haftenden Funktionsschicht geformt wird. Es wurden verschiedene Nitride verwendet, um dieses Ziel zu erreichen. Die Versuche haben gezeigt, dass eine Granulatherstellung mit Hilfe der MTI-Mischeinheit unter Verwendung einer Mowiollösung technisch möglich ist, aber kein förderfähiges, abriebbeständiges und schichtbildendes Granulat erzeugt werden kann, da die Kornmorphologie eine Schichtbildung nicht gewährleistet. Anschließend wurde durch die Verwendung eines Sprühturms und verbesserter Bindemittel und Lösungsmittel ein förderfähiges Titannitridgranulat mit einer Korngrößenverteilung von $x_{50} = 59,50 \mu\text{m}$ und $x_{90} = 119,38 \mu\text{m}$ erzeugt.

Im Versuch 1 konnten mit dem MTI-Granulat keine nennenswerten Ergebnisse gewonnen werden. Daher wurden in den Versuchen 2 und 3 veränderte Parameter, Granulate und Umgebungseinflüsse verwendet. Im Versuch 2 wurde eine Stickstoffkühlung der Proben realisiert. Im Versuch 3 wurde eine Ringkonstruktion verbaut, wodurch ein Stickstoffmantel um die Plasmaflamme erzeugt werden konnte. Variiert wurden außerdem: Spritzabstand, Stromstärke, die Gaszusammensetzung und variierende Umgebungsbedingungen.

Anschließend wurden von den Proben der Versuche 1-3 Schliffe angefertigt und unter dem Lichtmikroskop betrachtet. Anhand der Aufnahmen konnten Schichtdicke und Aussehen der Schichten erfasst werden. Dabei war zu erkennen, dass sich eine große Varianz der Schichtdicken und Schichtstrukturen im Hinblick auf Porengröße und Porenverteilung ausgebildet hat.

Durch Anwendung eines Rasterlektronenmikroskopes und gezielter Analyse konnten verschiedene Phasen in der Schichtstruktur klassifiziert werden. Hierbei ist zu erkennen, dass es sich in der Schicht nicht gänzlich um reines Titannitrid handelt, sondern auch Fremdphasen wie Titanoxid und Titancarbid möglich sind. Auch die Analyse mittels XRD konnte keine quantitative Aussage über die Anteile der Phasen in der Schicht liefern.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Schichten sind das Ergebnis erster Untersuchungen zum thermischen Spritzen nitrider Materialien am IKTS Hermsdorf. Durch vorhandene Technik konnten die Bestandteile der erzeugten Schichten klassifiziert werden und es zeigte sich, dass das verwendete Sprühgranulat bei beiden Versuchen (2 und 3) zu einer Schichtbildung führte. Da die erzeugten Schichten nicht gänzlich aus dem gewünschten Titannitrid bestehen, sondern sich außerdem Mischphasen gebildet haben, ist eine Verbesserung des Granulates zwingend notwendig. Ebenfalls kann versucht werden, durch veränderte Übergangsgeschwindigkeit die Verzerrung des Kristallgitters zu vermeiden.

Wenn eine optimierte Schicht hergestellt wurde, welche aus reinem Titannitrid besteht, können Untersuchungen hinsichtlich der Verschleiß-, Säure-, Haftzugfestigkeit und anderer für die industrielle Anwendung wichtiger Eigenschaften durchgeführt werden. Durch die Forschung auf diesem Gebiet ergeben sich für das IKTS Hermsdorf neue Möglichkeiten, ihre Position auf dem Markt zu festigen oder neue Märkte zu erschließen.

Anhang



Sympatec GmbH
System-Partikel-Technik

HELOS-Partikelgrößenanalyse WINDOX 5

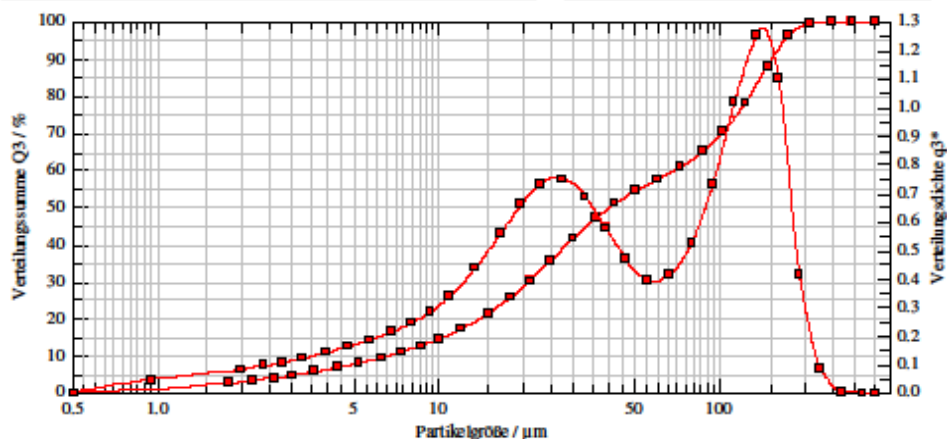
HELOS (H2509) & RODOS, R4: 0.5/1.8...350µm

Aluminiumnitrid

2013-09-30, 15:44:14,147

WARNUNG: Vermutlich Meßbereichüberschreitung durch grobe Partikel.

$x_{10} = 6,67 \mu\text{m}$	$x_{50} = 40,66 \mu\text{m}$	$x_{90} = 152,84 \mu\text{m}$	SMD = 14,07 µm	VMD = 65,72 µm
$x_{16} = 11,16 \mu\text{m}$	$x_{84} = 136,31 \mu\text{m}$	$x_{95} = 169,52 \mu\text{m}$	$S_v = 0,43 \text{ m}^2/\text{cm}^3$	$S_w = <E06>$



Verteilungssumme

$x_i/\mu\text{m}$	$Q_3/\%$	$x_i/\mu\text{m}$	$Q_3/\%$	$x_i/\mu\text{m}$	$Q_3/\%$	$x_i/\mu\text{m}$	$Q_3/\%$
1,80	2,58	7,40	11,00	30,00	41,59	122,00	78,17
2,20	3,29	8,60	12,59	36,00	47,01	146,00	87,95
2,60	3,97	10,00	14,44	42,00	50,86	174,00	96,34
3,00	4,62	12,00	17,13	50,00	54,38	206,00	99,36
3,60	5,57	15,00	21,35	60,00	57,51	246,00	100,00
4,40	6,79	18,00	25,74	72,00	60,77	294,00	100,00
5,20	7,96	21,00	30,13	86,00	64,83	350,00	100,00
6,20	9,37	25,00	35,67	102,00	70,26		

Verteilungsdichte (log.)

$x_m/\mu\text{m}$	q_d/g	$x_m/\mu\text{m}$	q_d/g	$x_m/\mu\text{m}$	q_d/g	$x_m/\mu\text{m}$	q_d/g
0,95	0,05	6,77	0,21	27,39	0,75	111,55	1,02
1,99	0,08	7,98	0,24	32,86	0,69	133,46	1,25
2,39	0,09	9,27	0,28	38,88	0,57	159,39	1,10
2,79	0,11	10,95	0,34	45,83	0,46	189,33	0,41
3,29	0,12	13,42	0,44	54,77	0,39	225,11	0,08
3,98	0,14	16,43	0,55	65,73	0,41	268,93	0,00
4,78	0,16	19,44	0,66	78,69	0,53	320,78	0,00
5,78	0,18	22,91	0,73	93,66	0,73		

Auswertung: WINDOX 5.7.2.0, FREE

Revalidierung:
Referenzmessung: 09-30 15:43:56
Kontamination: 0,00 %

Triggerbedingung: ref10 opt 1% 3sec 0wid

Start: c.opt >= 1%
Gültigkeit: immer
Stopp: 3s c.opt <= 1% oder 99s Echtzeit
Zeitbasis: 100,0 ms

Produkt: Aluminiumnitrid

Dichte: 0,0000 g/cm³, Formfaktor: 1,000
Disp. Meth.: 1bar 25% 1mm 10sRein 5sVor
C_{opt} = 3,47 %

Benutzerparameter:

Benutzer: Frau Mücke
Nummern: Aluminiumnitrid
Parameter 3: LA 1640/13
Parameter 4: Aluminiumnitrid



Sympatec GmbH
System-Partikel-Technik

HELOS-Partikelgrößenanalyse WINDOX 5

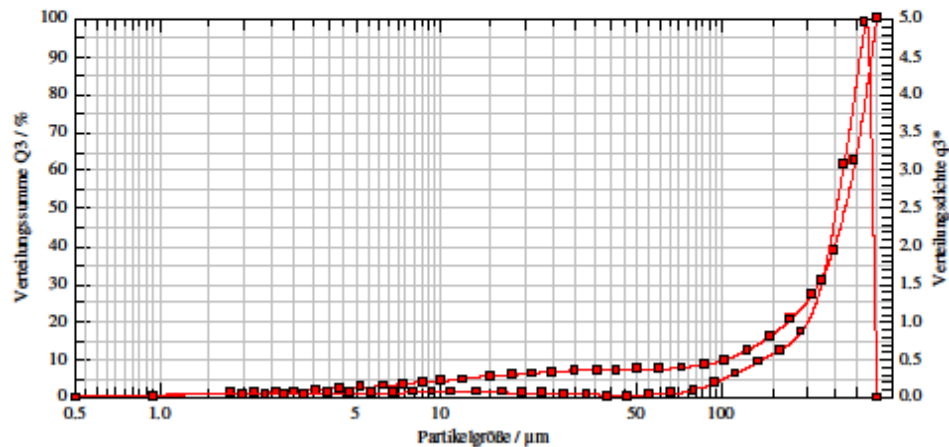
HELOS (H2509) & RODOS, R4: 0.5/1.8...350µm

Titannitrid

2013-09-30, 15:41:12,374

WARNUNG: Vermutlich Meßbereichüberschreitung durch grobe Partikel.

$x_{10} = 103,27 \mu\text{m}$ $x_{50} = 268,72 \mu\text{m}$ $x_{90} = 335,06 \mu\text{m}$ $SMD = 47,16 \mu\text{m}$ $VMD = 241,69 \mu\text{m}$
 $x_{16} = 146,57 \mu\text{m}$ $x_{84} = 326,10 \mu\text{m}$ $x_{95} = 342,53 \mu\text{m}$ $S_V = 0,13 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ $S_w = <E06>$



Verteilungssumme

$x_i/\mu\text{m}$	$Q_3/\%$	$x_i/\mu\text{m}$	$Q_3/\%$	$x_i/\mu\text{m}$	$Q_3/\%$	$x_i/\mu\text{m}$	$Q_3/\%$
1,80	0,90	7,40	3,38	30,00	6,83	122,00	12,29
2,20	1,13	8,60	3,78	36,00	7,02	146,00	15,91
2,60	1,35	10,00	4,21	42,00	7,14	174,00	20,54
3,00	1,56	12,00	4,75	50,00	7,27	206,00	26,88
3,60	1,85	15,00	5,40	60,00	7,43	246,00	38,76
4,40	2,21	18,00	5,89	72,00	7,76	294,00	62,52
5,20	2,55	21,00	6,24	86,00	8,48	350,00	100,00
6,20	2,94	25,00	6,57	102,00	9,84		

Verteilungsdichte (log.)

$x_m/\mu\text{m}$	q_d/g	$x_m/\mu\text{m}$	q_d/g	$x_m/\mu\text{m}$	q_d/g	$x_m/\mu\text{m}$	q_d/g
0,95	0,02	6,77	0,06	27,39	0,03	111,55	0,32
1,99	0,03	7,98	0,06	32,86	0,02	133,46	0,46
2,39	0,03	9,27	0,07	38,88	0,02	159,39	0,61
2,79	0,03	10,95	0,07	45,83	0,02	189,33	0,86
3,29	0,04	13,42	0,07	54,77	0,02	225,11	1,54
3,98	0,04	16,43	0,06	65,73	0,04	268,93	3,07
4,78	0,05	19,44	0,05	78,69	0,09	320,78	4,95
5,68	0,05	22,91	0,04	93,66	0,18		

Auswertung: WINDOX 5.7.2.0, FREE

Revalidierung:
 Referenzmessung: 09-30 15:40:51
 Kontamination: 0,00 %

Triggerbedingung: ref10 opt 1% 3sec 0wid

Start: c.opt >= 1%
 Gültigkeit: immer
 Stopp: 3s c.opt <= 1% oder 99s Echtzeit
 Zeitbasis: 100,0 ms

Produkt: Titannitrid

Dichte: 0,0000 g/cm³, Formfaktor: 1,000
 Disp. Meth: 1bar 25% 1mm 10sRein 5sVor
 Copt= 5,32 %

Benutzerparameter:

Benutzer: Frau Mücke
 Nummern: Titannitrid
 Parameter 3: LA 1640/13
 Parameter 4: Titannitrid



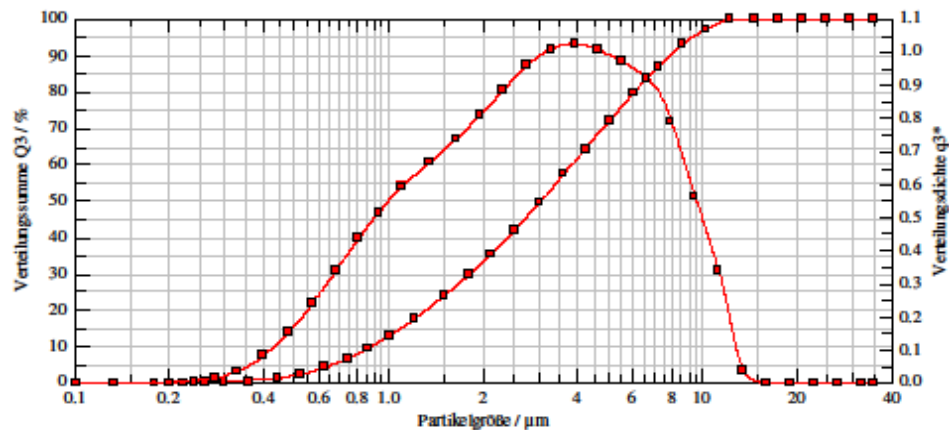
Sympatec GmbH
System-Partikel-Technik

HELOS-Partikelgrößenanalyse WINDOX 5

HELOS (H2509) & RODOS, R1: 0.1/0.18...35µm
TiN 23

2013-09-19, 13:23:59₂₄₀

$x_{10} = 0,88 \mu\text{m}$ $x_{50} = 3,05 \mu\text{m}$ $x_{90} = 7,93 \mu\text{m}$ $SMD = 1,99 \mu\text{m}$ $VMD = 3,78 \mu\text{m}$
 $x_{16} = 1,14 \mu\text{m}$ $x_{84} = 6,74 \mu\text{m}$ $x_{95} = 9,40 \mu\text{m}$ $S_V = 3,01 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ $S_m = <EO6>$



Verteilungssumme

$x_i/\mu\text{m}$	$Q_3/\%$	$x_i/\mu\text{m}$	$Q_3/\%$	$x_i/\mu\text{m}$	$Q_3/\%$	$x_i/\mu\text{m}$	$Q_3/\%$
0,18	0,00	0,74	6,58	3,00	49,40	12,20	99,70
0,22	0,00	0,86	9,41	3,60	57,38	14,60	100,00
0,26	0,03	1,00	12,78	4,20	64,22	17,40	100,00
0,30	0,11	1,20	17,46	5,00	71,84	20,60	100,00
0,36	0,37	1,50	23,90	6,00	79,53	24,60	100,00
0,44	1,06	1,80	29,73	7,20	86,81	29,40	100,00
0,52	2,16	2,10	35,15	8,60	92,91	35,00	100,00
0,62	3,97	2,50	41,83	10,20	97,08		

Verteilungsdichte (log.)

$x_m/\mu\text{m}$	q_d/g	$x_m/\mu\text{m}$	q_d/g	$x_m/\mu\text{m}$	q_d/g	$x_m/\mu\text{m}$	q_d/g
0,13	0,00	0,68	0,34	2,74	0,96	11,16	0,34
0,20	0,00	0,80	0,43	3,29	1,01	13,35	0,04
0,24	0,00	0,93	0,51	3,89	1,02	15,94	0,00
0,28	0,01	1,10	0,59	4,58	1,01	18,93	0,00
0,33	0,03	1,34	0,66	5,48	0,97	22,51	0,00
0,40	0,08	1,64	0,74	6,57	0,92	26,89	0,00
0,48	0,15	1,94	0,81	7,87	0,79	32,08	0,00
0,57	0,24	2,29	0,88	9,37	0,56		

Auswertung: WINDOX 5.7.2.0, FREE

Revalidierung:
Referenzmessung: 09-19 13:23:34
Kontamination: 0,00 %

Triggerbedingung: ref10 opt 1% 3sec 0wid

Start: c.opt >= 1%
Gültigkeit: immer
Stopp: 3s c.opt <= 1% oder 99s Echtzeit
Zeitbasis: 100,0 ms

Produkt: TiN 23

Dichte: 0,0000 g/cm³, Formfaktor: 1,000
Disp. Meth.: 1bar 25% 1mm 10sRein 5sVor
C_{opt}: 4,86 %

Benutzerparameter:

Benutzer: Frau Mücke
Nummern: TiN 23
Parameter 3: LA 1572/13
Parameter 4: TiN 23

Anhang A 3 Analyse der Partikelgröße Titannitrid ohne Binder Sprühgranulat



Sympatec GmbH
System-Partikel-Technik

HELOS-Partikelgrößenanalyse WINDOX 5

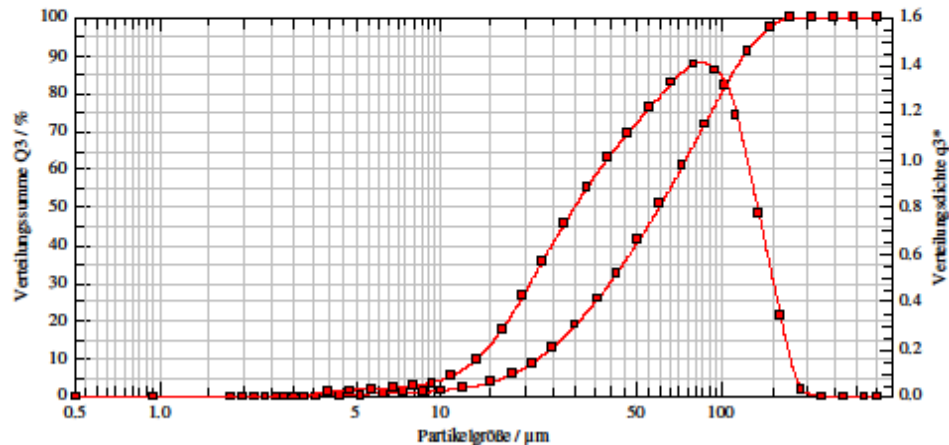
HELOS (H2509) & RODOS, R4: 0,5/1,8...350µm

TiN2 21

2013-09-25, 13:16:19,178

WARNUNG: Vermutlich Meßbereichsüberschreitung durch grobe Partikel.

$x_{10} = 22,20 \mu\text{m}$ $x_{50} = 59,50 \mu\text{m}$ $x_{90} = 119,38 \mu\text{m}$ $SMD = 42,26 \mu\text{m}$ $VMD = 65,89 \mu\text{m}$
 $x_{16} = 27,58 \mu\text{m}$ $x_{84} = 106,38 \mu\text{m}$ $x_{95} = 137,12 \mu\text{m}$ $S_v = 0,14 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ $S_m = <E06>$



Verteilungssumme

$x_i/\mu\text{m}$	$Q_i/\%$	$x_i/\mu\text{m}$	$Q_i/\%$	$x_i/\mu\text{m}$	$Q_i/\%$	$x_i/\mu\text{m}$	$Q_i/\%$
1,80	0,00	7,40	0,81	30,00	18,79	122,00	91,21
2,20	0,00	8,60	1,08	36,00	25,75	146,00	97,22
2,60	0,00	10,00	1,44	42,00	32,47	174,00	99,81
3,00	0,00	12,00	2,12	50,00	40,88	206,00	100,00
3,60	0,00	15,00	3,65	60,00	50,48	246,00	100,00
4,40	0,15	18,00	5,88	72,00	60,97	294,00	100,00
5,20	0,34	21,00	8,70	86,00	71,78	350,00	100,00
6,20	0,55	25,00	13,02	102,00	81,98		

Verteilungsdichte (log.)

$x_m/\mu\text{m}$	q_i/g	$x_m/\mu\text{m}$	q_i/g	$x_m/\mu\text{m}$	q_i/g	$x_m/\mu\text{m}$	q_i/g
0,95	0,00	6,77	0,03	27,39	0,73	111,55	1,19
1,99	0,00	7,98	0,04	32,86	0,88	133,46	0,77
2,39	0,00	9,27	0,06	38,88	1,00	159,39	0,34
2,79	0,00	10,95	0,09	45,83	1,11	189,33	0,03
3,29	0,00	13,42	0,16	54,77	1,21	225,11	0,00
3,98	0,02	16,43	0,28	65,73	1,32	268,93	0,00
4,78	0,03	19,44	0,42	78,69	1,40	320,78	0,00
5,68	0,03	22,91	0,57	93,66	1,38		

Auswertung: WINDOX 5.7.2.0, FREE

Revalidierung:
 Referenzmessung: 09-25 13:15:54
 Kontamination: 0,00 %

Triggerbedingung: ref10 opt 1% 3sec 0wid

Start: c.opt >= 1%
 Gültigkeit: immer
 Stopp: 3s c.opt <= 1% oder 99s Echtzeit
 Zeitbasis: 100,0 ms

Produkt: TiN2 21

Dichte: 0,0000 g/cm³, Formfaktor: 1,000
 Disp. Meth.: 1bar 25% 1mm 10sRein 5sVor
 C_{opt}: 2,01 %

Benutzerparameter:

Benutzer: Frau Mücke
 Nummern: TiN2 21
 Parameter 3: LA 1615/13
 Parameter 4: TiN2 21

Literaturverzeichnis

- [1] M. Krömmer, Praxis des thermischen Spritzens, Hagen: Media GmbH, 2009.
- [2] W. B. u. T. Duda, Moderne Beschichtungsverfahren, Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2000.
- [3] „www.WeltderPhysik.de,“ [Online]. Available:
<http://www.weltderphysik.de/gebiete/atome/aus-welt-der-atome/plasma/laser-und-plasmen/>.
[Zugriff am 18 September 2013].
- [4] D. E. 657, Thermal spraying - Terminology, classification; German version EN 657:2005.
- [5] H. Sachs, Diplomarbeit - Emissionsspektroskopische Analyse an Hochgeschwindigkeitsflammen zur Entwicklung einer Online-Prozessregelung, Chemnitz, 2001.
- [6] „Gemeinschaft Thermisches Spritzen e.V.,“ 04 12 12. [Online]. Available: <http://www.gts-ev.de/>.
[Zugriff am 28 11 2013].
- [7] GTV Verschleißschutz GmbH, [Online]. Available: http://www.gtv-mbh.com/cms/upload/downloads/de/GTV_Delta_Plasmaabrenner_de.pdf. [Zugriff am 9 Juli 2014].
- [8] C. Herbst-Dederichs, Untersuchungen von Partikeleigenschaften beim Plasma- und HVOF-Spritzen, Aachen: Shaker Verlag, 2000.
- [9] H. Voggenreiter, Dissertation: Prozessoptimierung des Hochgeschwindigkeitsflammspritzens für die Herstellung lasttragender Strukturen der Legierungen 316 L und Inconel 718, München: Herbert Utz Verlag, 1996.
- [10] H. R. N. S. O. Knotek, „Haftmechanismen und Einflüsse der Spritzparameter auf die Haftung korrosions- und verschleißfester Plasmaspritzschichten auf metallischen Grundwerkstoffen,“ in *s Forschungshefte Forschungskuratorium Maschinenbau e.V. Heft 89*, 1981.
- [11] D. W. Foerst, Ullmann, München Berlin: Urban & Schwarzenberg, 1960.
- [12] „www.Chemie.de,“ CHEMIE.DE Information Service GmbH, [Online]. Available:
<http://www.chemie.de/lexikon/Nitride.html>. [Zugriff am 11 09 2013].
- [13] K.-P. Müller, Lehrbuch Oberflächentechnik, Iserlohn: Vieweg, 1996.
- [14] D. E. 1274.
- [15] D. E. I. 14919.

- [16] W. Pietsch, Einfluss der Verkrustung auf Trocknung kapillaröser Körper, Staub-Reinhalt. Luft 27. Jahrg., 1967.
- [17] Sulzer Metco.
- [18] Zschimmer&Schwarz, *Dispergier- und Verflüssigungsmittel Datenblatt*, Lahnstein, 2013.
- [19] H. Ries, „Granuliertechnik und Granuliergeräte, Aufbereitungstechnik,“ 1970.
- [20] Z. & S. Lahnstein, „www.zschimmer&schwarz.com,“ [Online]. Available: http://www.zschimmer-schwarz.com/DOLAPIX_CE_64/simon/zschimmer-schwarz/media/site/downloads/merkblatt/1_K_K_DEU_4494_00_3_100.pdf. [Zugriff am 18 September 2013].
- [21] L. AG, Das Verfahrensspektrum beim Thermischen Spritzen, Linspray, 1998.
- [22] Zschimmer&Schwarz, *Temporäres Bindemittel*, Lahnstein, 2013.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, Benjamin Gottschlich, dass ich die Ihnen vorliegende Arbeit nur unter Verwendung der angegebenen Literaturquellen sowie der Hinweise meiner Betreuer angefertigt habe.

Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Diese Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Mittweida, den

Benjamin Gottschlich